

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-184741

(43)Date of publication of application : 28.06.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/304  
 B08B 5/00  
 G03F 7/42  
 H01L 21/027  
 H01L 21/3065  
 H01L 21/306

(21)Application number : 2001-041482

(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD

(22)Date of filing : 19.02.2001

(72)Inventor : TOSHIMA TAKAYUKI  
 SHINDO NAOKI  
 IINO TADASHI

(30)Priority

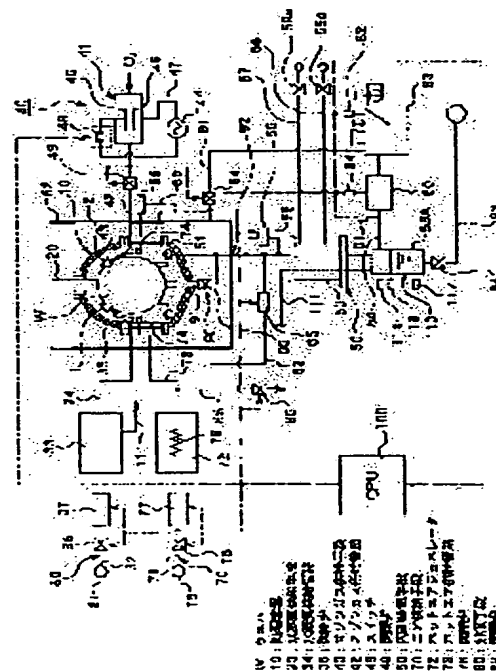
Priority number : 2000304375    Priority date : 04.10.2000    Priority country : JP

## (54) SUBSTRATE TREATMENT METHOD AND DEVICE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove resist by inhibiting the generation of metal contamination such as a wafer and particles and the growth of an oxide film.

SOLUTION: An ozone gas supply means 40 for supplying an ozone gas 2 into a sealed treatment container 10 for accommodating the wafer W, and a vapor supply means 30 for supplying vapor 1 into the treatment container 10, are provided. An on/off valve 49 that is included at an ozone gas supply pipeline 42, an on/off valve 36 that is included at a vapor supply pipeline 42, an on/off valve 36 that is included at a vapor supply pipeline 34, and a switch 48 and an on/off valve 49 of an ozone generation means 41, are formed so that they can be controlled by a CPU 100, thus supplying the ozone gas 2 into the treatment container 10 for pressurizing the atmosphere surrounding the wafer W, and then supplying vapor 1 into the treatment container 10, at the same time supplying the ozone gas 2, and preventing the removal of the resist of the wafer W, the corrosion of metal, or the like by the vapor 1 and the ozone gas 2.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The substrate art characterized by to supply raw gas to the processed substrate held in the sealed processing container, and to have the process which is the substrate art which processes a processed substrate, supplies said raw gas in said processing container, and pressurizes the perimeter ambient atmosphere of said processed substrate, and the process which supplies said raw gas while supplying the steam of a solvent in said processing container.

[Claim 2] Raw gas is supplied to the processed substrate held in the sealed processing container. While being the substrate art which processes a processed substrate and supplying the steam of a solvent the process which supplies said raw gas in said processing container, and pressurizes the perimeter ambient atmosphere of said processed substrate, and in said processing container The substrate art characterized by having the process which supplies said raw gas, and the process which suspends generation of raw gas and supplies the radical gas of raw gas in a processing container while suspending supply of the steam of said solvent.

[Claim 3] Raw gas is supplied to the processed substrate held in the sealed processing container. While being the substrate art which processes a processed substrate and supplying the steam of a solvent the process which supplies said raw gas in said processing container, and pressurizes the perimeter ambient atmosphere of said processed substrate, and in said processing container While suspending supply of the process which supplies said raw gas, and the steam of said solvent The substrate art characterized by having the process which suspends generation of raw gas and supplies the radical gas of raw gas in a processing container, and the process which exhausts the controlled atmosphere in a processing container while suspending supply of said radical gas.

[Claim 4] The substrate art characterized by having the process which adjusts a processed substrate to predetermined temperature in a substrate art according to claim 1 to 3 before supplying raw gas in said processing container.

[Claim 5] The substrate art characterized by supplying the gas by which the temperature control was carried out to the processed substrate in the substrate art according to claim 4 on the occasion of the process which adjusts said processed substrate to predetermined temperature.

[Claim 6] Ozone gas is supplied to the processed substrate held in the sealed processing container. While being the substrate art which processes a processed substrate and supplying the steam of a solvent the process which supplies said ozone gas in said processing container, and pressurizes the perimeter ambient atmosphere of said processed substrate, and in said processing container The substrate art characterized by controlling the amount of supply of this nitrogen gas while supplying nitrogen gas in said processing container in the case of the process which has the process which supplies said ozone gas and processes said processed substrate.

[Claim 7] The above-mentioned processed substrate is a substrate art characterized by being the semiconductor substrate with which metaled wiring is carried out in the substrate art according to claim 1 to 6.

[Claim 8] Ozone gas is supplied to the processed substrate held in the sealed processing container. An ozone gas supply means to be the substrate processor which processes a processed substrate and to supply ozone gas in said processing container, A solvent steamy supply means to supply the steam of a solvent in said processing container, and the supply control means which controls supply of the ozone gas supplied in said processing container, and a solvent steam, The substrate processor characterized by

providing a nitrogen gas supply means to supply nitrogen gas in said processing container, and a nitrogen gas-control means to control the nitrogen capacity of said nitrogen gas supply means.

[Claim 9] Ozone gas is supplied to the processed substrate held in the sealed processing container. An ozone gas supply means to be the substrate processor which processes a processed substrate and to supply ozone gas in said processing container, A solvent steamy supply means to supply the steam of a solvent in said processing container, and the supply control means which controls supply of the ozone gas supplied in said processing container, and a solvent steam, A nitrogen gas supply means to supply nitrogen gas in said processing container, and a nitrogen gas-control means to control the nitrogen capacity of said nitrogen gas supply means, The substrate processor characterized by providing an exhaust air means to exhaust the ambient atmosphere in said processing container, and the displacement adjustment device which adjusts the displacement of said exhaust air means.

[Claim 10] The substrate processor characterized by coming to form by the actuation or a halt of an ozone gas generation means which constitutes said ozone gas supply means possible [ supply of the radical gas of ozone gas or ozone gas ] in a substrate processor according to claim 8 or 9.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the substrate art and substrate processor which process by holding processed substrates, such as for example, a semi-conductor wafer and a glass substrate for LCD, in the processing container of a seal ambient atmosphere at a detail, and supplying raw gas, for example, ozone gas etc., further about a substrate art and a substrate processor.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, a photoresist is applied to a semi-conductor wafer, a LCD substrate, etc. as a processed substrate (a wafer etc. is told to below), a circuit pattern is reduced in the production process of a semiconductor device, using a photolithography technique, it imprints to a photoresist, the development of this is carried out, and a series of processings in which a photoresist is removed from a wafer etc. are performed after that.

[0003] About the case where a processed substrate is a silicon wafer about an example of the above-mentioned processing, drawing 10 is explained as reference. First, the oxide film OX1 of thick thickness is formed in the front face of a silicon wafer W (Wafer W is told to below) [refer to 1st oxide-film formation process: drawing 10 (a)]. Next, a resist is applied to the front face of an oxide film OX1, and a resist pattern RP 1 is formed in it [refer to 1st resist pattern formation process: drawing 10 (b)]. Next, an unnecessary oxide film is etched using the drug solution called DHF (HF/H<sub>2</sub>O) and BHF [refer to 1st etching process: drawing 10 (c)]. Then, an unnecessary resist is exfoliated using the drug solution (sulfuric-acid filtered water) called SPM (mixed liquor of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [refer to 1st resist removal process: drawing 10 (d)]. Next, the oxide film OX2 of thin thickness is formed in the front face of the wafer W in the condition of having exfoliated the unnecessary resist [refer to 2nd oxide-film formation process: drawing 10 (e)]. Next, a resist is again applied to the front face of an oxide film OX2, and a resist pattern RP 2 is formed in it [refer to 2nd resist pattern formation process: drawing 10 (f)]. Next, an unnecessary oxide film is etched using drug solutions, such as DHF (HF/H<sub>2</sub>O) and BHF, [refer to 2nd etching process: drawing 10 (g)]. And an unnecessary resist is exfoliated at the end [refer to 2nd resist removal process: drawing 10 (h)].

[0004] In the conventional washing station used as a means of said resist removal, a wafer etc. is made generally immersed in the cleaning tank with which it filled up with drug solutions, such as said SPM (mixed liquor of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (sulfuric-acid filtered water), and the resist is exfoliated.

[0005] However, in the 1st resist removal process (refer to drawing 10 (d)) of said processing, when drug solutions, such as a sulfuric-acid filtered water, are used, sulfate ion remains on the front face of Wafer W after resist removal, and there is a possibility that this sulfate ion that remained may cause the cause of generating and contamination of particle. Furthermore, if sulfate ion remains, it will also become the cause by which the thickness ununiformity and membraneous quality of a thin oxide film in the 2nd following oxide-film formation process (refer to drawing 10 (e)) deteriorate.

[0006] On the other hand, in recent years, it is requested that resist removal is performed using the solution which ozone (O<sub>3</sub>) with easy waste fluid processing dissolved from a viewpoint of environmental preservation. In this case, by washing of the so-called DIP method whose wafer etc. is made immersed in the cleaning tank with which it filled up with the solution which ozone dissolved, a resist is made to oxidize by the oxygen atom radical in a solution, and it decomposes into a carbon dioxide, water, etc.

[0007] By the way, since said solution was generated and it was generally filled up with this solution in a

cleaning tank after that by carrying out bubbling of the high-concentration ozone gas to pure water, and dissolving it in it, the ozone in a solution disappears in the meantime, the ozone level fell, and there was a case where resist removal could not fully be performed. Furthermore, in the condition of having made the wafer etc. immersed in said solution, while it reacted with the resist and ozone disappeared one after another, the ozone amount of supply on the front face of a resist was not able to become inadequate, and a high reaction rate was not able to be obtained.

[0008] Then, instead of the washing approach of a DIP method of making a wafer etc. immersed in the solution in which ozone was dissolved, it uses, the steam, for example, the steam, of raw gas, for example, ozone gas, and a solvent, and the washing approach of removing a resist from a wafer etc. is proposed newly. This washing approach is an approach of supplying raw gas, for example, ozone gas, to the wafer held in the sealed processing container, and removing resists, such as a wafer, to it. By performing resist removal using this ozone gas and steam, the problem of a residual of sulfate ion is lost and equalization of the thin thickness of an oxide film and improvement in membrane quality can be aimed at. In this case, ozone gas is generated by the ozone generation means made to discharge while it makes the oxygen (O<sub>2</sub>) which is radical gas used as a raw material mix nitrogen (N<sub>2</sub>). Here, the reason for making the oxygen of radical gas mix nitrogen is for raising the generating effectiveness of ozone.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since nitrogen contains in ozone gas as mentioned above, with supply of ozone gas, nitrogen also flows in a processing container and a wafer etc. is contacted. When the wafer etc. contacted nitrogen, while reacting with ozone gas, etching metals, such as aluminum (aluminum) of the wiring section, and a tungsten (W), and corroding, there was a problem that particle occurred. Moreover, there was a problem that metal contamination and particle occurred also in the wafer which does not pass through a wiring process.

[0010] Moreover, if it processed by the ozone gas which nitrogen contained, in order that a wafer etc. might oxidize more according to the ambient atmosphere (chemical) of a NO<sub>x</sub> and HNO<sub>x</sub> system, the chemical oxide film grew up to be front faces, such as a wafer, and there was also a possibility that this chemical oxide film might cause the thickness ununiformity of said thin oxide film and a membrane fall.

[0011] This invention was made in view of the above-mentioned situation, and aims at offering the substrate art which controls growth of an oxide film in metal contamination of a wafer etc., generating of particle, and a list, and enabled it to perform resist removal in them, and a substrate processor.

[0012]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, invention according to claim 1 Raw gas is supplied to the processed substrate held in the sealed processing container. It is the substrate art which processes a processed substrate. Process which supplies said raw gas in said processing container, and pressurizes the perimeter ambient atmosphere of said processed substrate While supplying the steam of a solvent in said processing container, it is characterized by having the process which supplies said raw gas. In this invention, ozone gas, chlorine gas, fluorine gas, the chlorine gas which has various reaction kinds (radical) beforehand, fluorine gas, hydrogen gas, etc. can be used as said raw gas, for example.

[0013] Invention according to claim 2 supplies raw gas to the processed substrate held in the sealed processing container. It is the substrate art which processes a processed substrate. While supplying the steam of a solvent the process which supplies said raw gas in said processing container, and pressurizes the perimeter ambient atmosphere of said processed substrate, and in said processing container Process which supplies said raw gas While suspending supply of the steam of said solvent, generation of raw gas is suspended and it is characterized by having the process which supplies the radical gas of raw gas in a processing container.

[0014] Invention according to claim 3 supplies raw gas to the processed substrate held in the sealed processing container. It is the substrate art which processes a processed substrate. While supplying the steam of a solvent the process which supplies said raw gas in said processing container, and pressurizes the perimeter ambient atmosphere of said processed substrate, and in said processing container Process which supplies said raw gas While suspending supply of the steam of said solvent Process which suspends generation of raw gas and supplies the radical gas of raw gas in a processing container While suspending supply of said radical gas, it is characterized by having the process which exhausts the controlled atmosphere in a processing container.

[0015] Invention according to claim 4 is set to a substrate art according to claim 1 to 3. Before supplying raw gas in said processing container, it is characterized by having the process which adjusts a processed substrate to predetermined temperature. In this case, it is more desirable to supply the gas by which the temperature control was carried out to the processed substrate on the occasion of the process which adjusts said processed substrate to predetermined temperature (claim 5). In this case, it is more desirable to set predetermined temperature as temperature lower than the temperature of the steam of a solvent within the limits of the temperature to which processing is carried out the optimal more highly than the dew point temperature of a solvent.

[0016] Invention according to claim 6 supplies ozone gas to the processed substrate held in the sealed processing container. It is the substrate art which processes a processed substrate. Process which supplies said ozone gas in said processing container, and pressurizes the perimeter ambient atmosphere of said processed substrate While supplying the steam of a solvent in said processing container It has the process which supplies said ozone gas. While supplying nitrogen gas in said processing container in the case of the process which processes said processed substrate, it is characterized by controlling the amount of supply of this nitrogen gas.

[0017] It is better to be the semi-conductor substrate with which metaled wiring is carried out preferably, although it does not interfere even if it is the substrate of arbitration, if the above-mentioned processed substrate is a substrate containing a metal in the substrate art of this invention (claim 7).

[0018] Invention according to claim 8 supplies ozone gas to the processed substrate held in the sealed processing container. It is the substrate processor which processes a processed substrate. An ozone gas supply means to supply ozone gas in said processing container, A solvent steamy supply means to supply the steam of a solvent in said processing container The supply control means which controls supply of the ozone gas supplied in said processing container, and a solvent steam, A nitrogen gas supply means to supply nitrogen gas in said processing container It is characterized by providing a nitrogen gas-control means to control the nitrogen capacity of said nitrogen gas supply means.

[0019] Invention according to claim 9 supplies ozone gas to the processed substrate held in the sealed processing container. It is the substrate processor which processes a processed substrate. An ozone gas supply means to supply ozone gas in said processing container, A solvent steamy supply means to supply the steam of a solvent in said processing container The supply control means which controls supply of the ozone gas supplied in said processing container, and a solvent steam, A nitrogen gas supply means to supply nitrogen gas in said processing container A nitrogen gas-control means to control the nitrogen capacity of said nitrogen gas supply means, An exhaust air means to exhaust the ambient atmosphere in said processing container It is characterized by providing the displacement adjustment device which adjusts the displacement of said exhaust air means.

[0020] It is more desirable to form possible [ supply of the radical gas of ozone gas or ozone gas ] in a substrate processor according to claim 8 or 9 by the actuation or a halt of an ozone gas generation means which constitutes said ozone gas supply means (claim 10).

[0021] Before supplying raw gas to the processed substrate held in the processing container and processing a processed substrate, while permuting the ambient atmosphere in a processing container by the raw gas ambient atmosphere by supplying raw gas in a processing container and pressurizing the perimeter ambient atmosphere of a processed substrate according to invention according to claim 1, preliminary pressurization of the inside of a processing container can be carried out. Therefore, since there is no possibility that a processed substrate may contact gas other than raw gas etc., metal contamination and generating of particle can be prevented. Moreover, the reaction rate of the steam of a solvent and raw gas which are supplied in a processing container next can be raised, and improvement in processing effectiveness can be aimed at.

[0022] While permuting the ambient atmosphere in a processing container by the raw gas ambient atmosphere according to invention according to claim 2 Where preliminary pressurization of the inside of a processing container is carried out, after processing a processed substrate with the steam and raw gas of a solvent which are supplied in a processing container, while suspending supply of the steam of a solvent It can control that control the rapid reduced pressure in a processing container, and a solvent steam dews by suspending generation of raw gas and supplying the radical gas which is material gas of raw gas in a processing container. Therefore, it can prevent that a drop adheres to a processed object, and improvement in the yield can be aimed at.

[0023] While permuting the ambient atmosphere in a processing container by the raw gas ambient atmosphere according to invention according to claim 3 Where preliminary pressurization of the inside of a processing container is carried out, after processing a processed substrate with the steam and raw gas of a solvent which are supplied in a processing container, while suspending supply of the steam of a solvent While suspending generation of raw gas, controlling that control the rapid reduced pressure in a processing container, and a solvent steam dewes by supplying the radical gas of raw gas in a processing container and suspending supply of radical gas after that, the controlled atmosphere in a processing container can be exhausted. Therefore, without making a processed substrate generate metal contamination and particle, with the steam and raw gas of a solvent, a processed substrate can be processed continuously and improvement in processing effectiveness can be aimed at.

[0024] Since according to invention of claim 4 and five publications the steam of a solvent can be supplied to a processed substrate after carrying out the temperature control of the processed substrate to predetermined temperature by adjusting a processed substrate to predetermined temperature, before supplying raw gas in a processing container The layer of the solvent molecule of high density can be certainly formed in the front face of a processed substrate, the amount of reacting matter is generated so much, and improvement in processing effectiveness can be aimed at.

[0025] Before supplying a solvent steam and ozone gas to the processed substrate held in the processing container and processing a processed substrate, while permuting the ambient atmosphere in a processing container by the ozone gas ambient atmosphere by supplying ozone gas in a processing container and pressurizing the perimeter ambient atmosphere of a processed substrate according to invention of claims 6 and 8 and nine publications, preliminary pressurization of the inside of a processing container can be carried out. Therefore, since there is no possibility that a processed substrate may contact gas other than ozone gas etc., metal contamination and generating of particle can be prevented. Moreover, the reaction rate of the steam of a solvent and ozone gas which are supplied in a processing container next can be raised, and improvement in processing effectiveness can be aimed at. Furthermore, the metaled amount of etching is controllable by controlling the amount of supply of nitrogen gas. Therefore, it is suitable for processing of a processed substrate in which it does not have a wiring process. Furthermore, growth of the oxide film formed in the front face of a processed substrate can be controlled by controlling the amount of supply of nitrogen gas. Therefore, while being able to prevent generating of particle or contamination irrespective of the existence of metal wiring, equalization of the thickness in the case of forming a thin oxide film and improvement in membraneous quality can be aimed at.

[0026] [Embodiment of the Invention] Below, the gestalt of implementation of this invention is explained at a detail based on a drawing. This operation gestalt explains the case where a resist is removed from the semi-conductor wafer W (Wafer W is told to below) using ozone gas.

[0027] The outline sectional view showing an example of the substrate processor which drawing 1 requires for this invention, and drawing 2 are the sectional views showing the important section of a substrate processor.

[0028] The wafer guide 20 as a maintenance means by which said substrate processor holds Wafer W within the processing container 10 with which processing of Wafer W is performed, and the processing container 10, The steam supply means 30 which is a solvent steamy supply means to supply the steam 1 which is a steam of a solvent in the processing container 10, In the processing container 10, as raw gas For example, the ozone gas supply means 40 which is a raw gas supply means to supply ozone (O<sub>3</sub>) gas 2, An internal exhaust air means 50 to exhaust the internal ambient atmosphere of the processing container 10, and a perimeter exhaust air means 60 to exhaust the perimeter ambient atmosphere of the processing container 10, The ozone killer 80 as an after-treatment device who removes the ozone in an air supply means 70 to supply a hot air in the processing container 10, and the internal ambient atmosphere exhausted out of the processing container 10, and an exhaust air means 90 to exhaust the ambient atmosphere in the processing container 10 are provided.

[0029] The processing container 10 mainly consists of a body 11 of a container which has the magnitude which can hold Plurality W, for example, 50 wafers, container covering 12 which opens or closes carrying-in / taking-out opening 14 formed in the upper limit of this body 11 of a container, and a container bottom 13 which closes lower limit opening of the body 11 of a container.

[0030] The container covering 12 is formed for example, in cross-section inverted-L-shaped, and is formed



possible [ rise and fall ] of the elevator style 15. The elevator style 15 is connected to the control means 100 (CPU100 is told to below), for example, arithmetic and program control. By the control signal from CPU100, the elevator style 15 operates, and it is constituted so that the container covering 12 may be opened or closed. And when the container covering 12 goes up, carrying-in / taking-out opening 14 is opened wide, and will be in the condition that Wafer W can be carried in to the body 11 of a container. After carrying in and holding Wafer W in the body 11 of a container, carrying-in / taking-out opening 14 is closed by that the container covering 12 descends. In this case, the clearance between the body 11 of a container and the container covering 12 is sealed by the seal member 16 of the flexible type which swells by impregnation of air. Moreover, the clearance between the body 11 of a container and the container bottom 13 is sealed by the gasket 17. Therefore, the inside of the processing container 10 serves as a seal ambient atmosphere, and is in the condition that a gas does not leak outside.

[0031] Moreover, the weight sensor 18 as a closing motion detection means to detect closing motion of the container covering 12 is arranged in the upper limit section of the body 11 of a container. When the container covering 12 is closed and carrying-in / taking-out opening 14 is closed, this weight sensor 18 is constituted so that the load concerning the upper limit section of the body 11 of a container may be detected. The detecting signal detected by the weight sensor 18 is transmitted to CPU100 which is a control means, and it is constituted so that closing motion of the container covering 12 may be checked by CPU100. For example, if a predetermined load is detected by the weight sensor 18, it will be recognized as it being in the condition that the container covering 12 was certainly blockaded.

[0032] Moreover, rubber heater 19a is attached in the peripheral face of the body 11 of a container, rubber heater 19b is attached in the peripheral face of the container covering 12, and rubber heater 19c is attached in the peripheral face of the container bottom 13. It connects with the power source which is not illustrated and these rubber heaters 19a, 19b, and 19c generate heat by electric supply from a power source, and they are constituted so that the internal ambient atmosphere of the processing container 10 can be heated to predetermined temperature (for example, within the limits of 80 degrees C - 120 degrees C). Dew condensation prevention of the body 11 of a container is achieved at these rubber heaters 19a, 19b, and 19c.

[0033] Said wafer guide 20 mainly consists of the guide section 21 and three attachment components 22a, 22b, and 22c parallel to each who fixed in the level condition at this guide section 21, as shown in drawing 3. In this case, the slot 23 holding the periphery lower part of Wafer W is formed in each attachment components 22a, 22b, and 22c 50 places at equal intervals. Therefore, the wafer guide 20 can be held in the condition of having made 50 wafers (two wafer carriers) W arranging at equal intervals. Moreover, the shaft 24 which stands in a row in the guide section 21 has penetrated possible [ sliding in bore 12a prepared in the crowning of the container covering 12 ], the seal member 25 of the flexible type which swells by impregnation of air intervenes between bore 12a and a shaft 24, and the wafer guide 20 is constituted so that the mind watertight in the processing container 10 can be maintained.

[0034] Said steam supply means 30 mainly consists of the pure-water supply line 32 linked to the pure-water source of supply 31, a steam generator 33 which evaporates the pure water supplied from the pure-water supply line 32, and is made to generate a steam 1, a steam supply line 34 which supplies the steam 1 in the steam generator 33, and a steam nozzle 35 which carries out the regurgitation of the steam 1 supplied from the steam supply line 34 into the processing container 10.

[0035] In this case, the end of the pure-water supply line 32 is connected to the pure-water source of supply 31. Moreover, the closing motion valve 36 and the flow controller 37 are interposed in the pure-water supply line 32 sequentially from the pure-water source-of-supply 31 side. These closing motion valve 36 and a flow controller 37 are controlled based on the control signal from CPU100 which is a control means. That is, closing motion control of whether the closing motion valve 36 pours pure water is carried out, and opening is controlled that a flow controller 37 should adjust the flow rate of pure water. The heater (not shown) is formed in the interior of the steam generator 33, the pure water supplied in the steam generator 33 is evaporated by the heat of a heater, and a steam 1 is generated. In addition, the exhaust pipe way 111 connected to the Myst trap 110 mentioned later is connected to the steam generator 33. This exhaust pipe way 111 is constituted so that a steam 1 may be exhausted in the Myst trap 110, until it carries out the effluent of the pure water which was not evaporated within the steam generator 33 to the Myst trap 110 or the temperature and the steamy regurgitation of the steam generator 33 are stabilized.

[0036] On the other hand, the ozone gas supply means 40 mainly consists of an ozone gas supply duct 42 which supplies the ozone gas 2 from the ozone gas generation means 41 and the ozone gas generation means 41, and an ozone gas nozzle 43 which carries out the regurgitation of the ozone gas 2 from the ozone gas supply duct 42 into ozonization room 10a of the processing container 10.

[0037] In this case, the ozone gas generation means 41 is passing between the discharge electrode 45 with which the oxygen (O<sub>2</sub>) as radical gas used as a raw material is connected to RF generator 44, and high-frequency voltage's is impressed, and 46, and is generating ozone (O<sub>3</sub>). The switch 48 is interposed in the electrical circuit 47 which connects these RF generators 44 and discharge electrodes 45 and 46. A switch 48 is controlled based on the control signal from CPU100 which is a control means. That is, it is controlled whether a switch 48 generates ozone. Moreover, the closing motion valve 49 is interposed in the ozone gas generation means 41 side in the ozone gas supply duct 42. This closing motion valve 49 is controlled based on the control signal from CPU100 which is a control means. That is, closing motion control of whether ozone gas is passed was carried out, and the closing motion valve 49 is come.

[0038] The air supply means 70 mainly consists of the air supply line 71 which supplies air, a hot-air generator 72 which heats the air supplied from this air supply line 71, and is made to generate a hot air 3, a hot air supply line 73 which supplies the hot air 3 in the hot-air generator 72, and an air nozzle 74 of the pair which carries out the regurgitation of the hot air 3 supplied from the hot air supply line 73.

[0039] In this case, the air source of supply 75 is connected to the end of the air supply line 71, and it is in it. Moreover, the closing motion valve 76 and the flow controller 77 are interposed in the air supply line 71 sequentially from the air source-of-supply 75 side. While these closing motion valve 76 and a flow controller 77 are connected to CPU100 which is a control means and the right or wrong of supply of air are controlled based on the control signal from CPU100, the amount of supply of air is controlled. Moreover, the heater 78 which heats air is arranged in the interior of the hot-air generator 72. Moreover, the air installation duct 85 introduced into the exhaust manifold 83 which misses and mentions air later is connected to the hot air supply line 73. The closing motion valve 86 is interposed in this air installation duct 85. This closing motion valve 86 is controlled by CPU100 which is a control means.

[0040] The exhaust air section 51 by which the internal exhaust air means 50 was established in the processing container 10, and the 1st internal exhaust pipe way 52 which exhausts the internal ambient atmosphere of the processing container 10, It mainly consists of a Myst trap 110 which consists of the cooling section 53 linked to this 1st internal exhaust pipe way 52, and reservoir 53A linked to the downstream of this cooling section 53, and the 2nd internal exhaust pipe way 54 connected to the upper part of the Myst trap 110.

[0041] In this case, the exhaust air section 51 is constituted so that the internal ambient atmosphere of the processing container 10 may be incorporated. Said 1st internal exhaust pipe way 52 is connected to each exhaust air section 51. Moreover, the by-pass line 55 is branched and connected to the 1st internal exhaust pipe way 52, and the compulsive exhauster style 56 which possesses an ejector mechanism style in this by-pass line 55 is interposed in it. It connects with CPU100 which is a control means, and this compulsive exhauster style 56 is constituted so that actuation control may be carried out based on the control signal from CPU100.

[0042] The cooling section 53 is constituted so that the steam 1 exhausted out of the steam 1 exhausted from said steam generator 33 and the processing container 10 may be cooled and condensed. In this case, it is piped by the condition that said exhaust pipe way 111 and the 1st internal exhaust pipe way 52 penetrated in the cooling section 53, and the cooling water supply line 57 which supplies cooling water at the cooling section 53, and the cooling water effluent duct 58 which carries out the effluent of the cooling water are connected, respectively. In addition, flow control valves 59a and 59b are interposed in the cooling water supply line 57 and the cooling water effluent duct 58, respectively, and it is constituted so that the amount of supply of cooling water and the amount of effluents may be adjusted.

[0043] The Myst trap 110 is constituted so that a gas and a liquid may be separated and discharged. That is, each exhaust air section 51 exhausts the steam 1 and the ozone gas 2 in the processing container 10 in the Myst trap 110 through the 1st internal exhaust pipe way 52. In this case, since cooling water is supplied to the cooling section 53 by the cooling water supply line 57, the steam 1 exhausted out of the processing container 10 is cooled and condensed while passing through the inside of the cooling section 53. The drop which the steam 1 condensed and liquefied is dropped at reservoir 53A of the Myst trap 110. On the other hand, ozone gas 2 is introduced in the Myst trap 110 as it is. Thus, the internal ambient

atmosphere exhausted from the processing container 10 is divided into ozone gas 2 and a drop, the separated ozone gas 2 is exhausted by said 2nd internal exhaust pipe way 54, and the effluent of the drop is carried out to the 2nd effluent duct 93 mentioned later. Moreover, the steam 1 and pure water which were discharged from the steam generator 33 are introduced into the Myst trap 110 through the exhaust pipe way 111. Pure water flows the inside of the exhaust pipe way 111 as it is, and is dropped at the Myst trap 110. A steam 1 is cooled and condensed while passing through the inside of the cooling section 53, it becomes a drop, and is dropped at the Myst trap 110.

[0044] Sequential interposition of the 1st concentration sensor 81 and ozone killer 80 as a concentration detection means to detect the ozone level in the exhausted internal ambient atmosphere in said 2nd internal exhaust pipe way 54 is carried out, and the outlet of the 2nd internal exhaust pipe way 54 is connected to the exhaust manifold 83.

[0045] The 1st concentration sensor 81 prepared in the 2nd internal exhaust pipe way 54 is installed in the upstream from the ozone killer 80. By detecting the ozone level in the internal ambient atmosphere by which it was exhausted before flowing in the ozone killer 80, the ozone level in the processing container 10 is detected. The 1st concentration sensor 81 is connected to CPU100 which is a control means, the detecting signal from the 1st concentration sensor 81 is transmitted to CPU100, and CPU100 controls closing motion of the container covering 12 based on the ozone level detected by the 1st concentration sensor 81. It is set up so that closing motion control of the container covering 12 will not open the container covering 12, if the ozone level for example, in the processing container 10 is not below a predetermined value (for example, 0.1 ppm which does not have a bad influence on the body), and consideration of a safety aspect is made.

[0046] The ozone killer 80 is constituted so that ozone may be pyrolyzed into oxygen with heating. Whenever [ stoving temperature / of this ozone killer 80 ] is set as 400 degrees C or more. In addition, it is more desirable to constitute so that the ozone killer 80 may be connected to the uninterruptible power supply in works (not shown) and an electric power supply may be stably performed from an uninterruptible power supply also in the time of interruption of service. It is because the ozone killer 80 can operate, ozone can be removed and insurance can be planned also in the time of interruption of service.

[0047] Moreover, the temperature sensor 84 as an actuation detection means to detect the ozone killer's 80 operating state is prepared for the ozone killer 80. This temperature sensor 84 is constituted so that whenever [ stoving temperature / of the ozone killer 80 ] may be detected. Moreover, the temperature sensor 84 is connected to CPU100 which is a control means, the detecting signal from a temperature sensor 84 is transmitted to CPU100, and it judges whether sufficient preparation is complete by the ozone killer 80 removing ozone based on the detecting signal from a temperature sensor 84.

[0048] The exhaust manifold 83 is constituted so that it may gather and exhaust air of the whole equipment may be performed. That is, said 2nd internal exhaust pipe way 54, said air installation duct 85, and the 1st perimeter exhaust pipe way 61 mentioned later are connected to the exhaust manifold 83. Moreover, two or more installation of the piping (not shown) for incorporating the ambient atmosphere on the tooth back of a processor was carried out, and it has prevented that ozone gas 2 is around spread from a processor. Furthermore, it connects with the exhaust air system only in works and for acids (ACID EXTHAUST), and an exhaust manifold 83 functions as a unification location of the various exhaust air before passing in the exhaust air system only for acids.

[0049] Moreover, the 2nd concentration sensor 82 which detects an ozone level is formed in the exhaust manifold 83. It connects with CPU100 which is a control means, and the detecting signal from the 2nd concentration sensor 82 is transmitted to CPU100, and the 2nd concentration sensor 82 prepared in the exhaust manifold 83 grasps the ozone killer's 80 ozone removal capacity based on the ozone level detected by the 2nd concentration sensor 82 by CPU100, for example, supervises leakage of the ozone gas 2 by the ozone killer's 80 failure.

[0050] The perimeter exhaust air means 60 mainly consists of a case 62 which surrounds the perimeter of the processing container 10, the 1st perimeter exhaust pipe way 61 where the end was connected to the lower part of this case 62, and the other end was connected to said exhaust manifold 83, and the 2nd perimeter exhaust pipe way 111 where the other end was connected to said 1st internal exhaust pipe way 52 by connecting an end to the lower part of a case 62.

[0051] The downflow of pure air is supplied from the upper part, and while preventing that the internal ambient atmosphere of a case 62, i.e., the perimeter ambient atmosphere of the processing container 10,

leaks outside by this downflow, it is washed away caudad and made to be easy to flow into the 1st perimeter exhaust pipe way 61 and the 2nd perimeter exhaust pipe way 63 in the case 62. Moreover, the 2nd concentration sensor 66 as a surrounding concentration detection means to detect the ozone level in the perimeter ambient atmosphere of the processing container 10 is formed in the case 62. It connects with CPU100 which is a control means, and the detecting signal from the 2nd concentration sensor 66 is transmitted to CPU100, and the 2nd concentration sensor 66 senses the leakage of ozone gas 2 based on the ozone level detected by the 2nd concentration sensor 66.

[0052] Moreover, the closing motion valve 64 is formed in the 1st perimeter exhaust pipe way 61. This closing motion valve 64 is connected to CPU100 which is a control means, and while processing is advancing to clarification, the closing motion valve 64 is wide opened by the signal from CPU100. In addition, the 1st perimeter exhaust pipe way 61 exhausts the perimeter ambient atmosphere of the processing container 10 to an exhaust manifold 83 in the meantime.

[0053] Moreover, the perimeter compulsion exhauster style 65 possessing an ejector mechanism style is formed in the 2nd perimeter exhaust pipe way 63. This perimeter compulsion exhauster style 65 consists of feeding the perimeter ambient atmosphere of the processing container 10 to the Myst trap 110 side according to rapid absorption so that compulsive exhaust air may be performed. The perimeter compulsion exhauster style 65 is connected to CPU100 which is a control means, and actuation of the perimeter compulsion exhauster style 65 is controlled by the control signal from CPU100. In addition, while processing is performed normally, a control signal is not outputted to the perimeter compulsion exhauster style 65, but the actuation stops.

[0054] The exhaust air means 90 possesses the 1st effluent duct 91 connected to the pars basilaris ossis occipitalis of the processing container 10, and said 1st internal exhaust pipe way 52, and the 2nd effluent duct 93 connected to the pars basilaris ossis occipitalis of the Myst trap 110. Moreover, the closing motion valve 92 is interposed in the 1st effluent duct 91. Moreover, the closing motion valve 94 is interposed in the 2nd effluent duct 93. In addition, since a possibility that ozone may remain is in liquid, the 2nd effluent duct 93 is opened for free passage by the effluent system only in works and for acids (ACID DRAIN).

[0055] In addition, the empty prevention sensor 112, the effluent initiation sensor 113, and the liquid exaggerated sensor 114 are arranged sequentially from the bottom at the Myst trap 110. In this case, although not illustrated, said closing motion valves 92 and 94 and each sensor 112,113,114 are connected to CPU100 which is a control means. And based on the detecting signal from a sensor 112,113,114, closing motion control of the closing motion valves 92 and 94 is carried out. That is, if a drop is accumulated to some extent in the Myst trap 110 and an oil level is detected by the effluent initiation sensor 113, the detecting signal from the effluent initiation sensor 113 is transmitted to CPU100, by the control signal from CPU100, the closing motion valve 94 will be opened wide and an effluent will be started. Moreover, if the height of an oil level attains even the liquid exaggerated sensor 114, the alarm signal from the liquid exaggerated sensor 114 will be inputted into CPU100. On the other hand, when the oil level is less from the empty prevention sensor 112, an inhibiting signal is inputted into CPU100 from the empty prevention sensor 112, and it is constituted so that the closing motion valve 94 may be closed with the control signal from CPU100. All drops flow by this empty prevention sensor 112, the inside of the Myst trap 110 becomes empty, and the situation which ozone gas 2 leaks in the effluent system only in works and for acids can be prevented.

[0056] Next, the actuation mode of the substrate processor concerning this invention is explained with reference to drawing 2 , drawing 4 , or drawing 7 . First, it delivers to the wafer guide 20 which goes up above the body 11 of a container of the processing container 10, Plurality W, for example, 50 wafers, conveyed by the wafer conveyance means which is not illustrated, and subsequently, after the wafer guide 20 descends, the container covering 12 is closed down and Wafer W is held in the processing container 10 at a seal condition.

[0057] As shown in drawing 4 , while the closing motion valve 76 of the air supply means 70 is wide opened first in the condition of having held Wafer W in the processing container 10 The hot-air generator 72 operates, the hot air 3 heated by about 280 degrees C is supplied in the processing container 10, and the temperature up of the ambient temperature of Wafer W and the processing container 10 is carried out to predetermined temperature (for example, 80 degrees C - 90 degrees C) from ordinary temperature (25 degrees C).

[0058] Next, as shown in drawing 5 , while the ozone gas generation means 41 which is an ozone gas

supply means impresses high-frequency voltage to the oxygen (O<sub>2</sub>) operated and supplied and generates ozone (O<sub>3</sub>) gas, preliminary pressurization of the ambient atmosphere in Wafer W and the processing container 10 is carried out by the closing motion valve 49 opening wide and supplying ozone gas 2 in the processing container 10. At this time, an ozone level can set the pressure in the processing container 10 to pressure 0.01MPa-0.03MPa higher than the atmospheric pressure (0.1MPa) by which zero adjustment was carried out about 9% by supplying the ozone gas 2 of wet (volume percentage) by about 10l./.. Thereby, since the inside of the processing container 10 can be made into the ambient atmosphere of only ozone gas 2, the oxide film stabilized on the front face of Wafer W is formed, and metallic corrosion can be prevented.

[0059] The preliminary pressurization in the processing container 10 predetermined time (for example, 1 - 2 minutes) after carrying out, the ozone gas supply means 41, i.e., an ozone gas generation means, in the condition of having operated The steam supply means 30 is operated, a steam 1 is supplied with ozone gas 2 in the processing container 10, and the reacting matter produced by the reaction of a steam 1 (steam of a solvent) and ozone gas (raw gas) performs processing for processing of Wafer W, i.e., removal of a resist, (refer to drawing 2 ). under the present circumstances, the atmospheric pressure (0.1MPa) by which zero adjustment of the pressure in the processing container 10 was carried out — 0.01MPa(s)— since it is maintained by the high pressure by preliminary pressurization 0.03 MPa, the amount of mixing of the ozone molecule to the layer of a water molecule is made to increase, and the yield of a hydroxyl-group radical can be increased. Therefore, when the ozone gas supply means 40 uses an ozone gas generation means 41 to ozonize only oxygen (O<sub>2</sub>) by discharge, processing for removal of a resist can fully be performed. Furthermore, since processing which used ozone in the high temperature ambient atmosphere can be performed, improvement in a throughput can be aimed at.

[0060] Although it changes also with classes of predetermined time (for example, 3 - 6 minutes), and resist, processing After processing as a high pressure 0.05 MPas from the atmospheric pressure (0.1MPa) by which zero adjustment was carried out, while suspending supply of the steam from the steam supply means 30, the pressure in the processing container 10 in that case Actuation of the ozone gas generation means 41 is suspended, only the oxygen (O<sub>2</sub>) of radical gas is supplied in the processing container 10, and the fall of the rapid reduced pressure and humidity in the processing container 10 is prevented (refer to drawing 6 ). Therefore, it can prevent that the steam in the processing container 10 dews and the waterdrop adheres to Wafer W.

[0061] After supplying oxygen predetermined time (for example, 1 minute), supply of oxygen is suspended, subsequently, the compulsive exhaustor style 56 is operated, the steam and ozone gas which remain in the processing container 10 are exhausted compulsorily, and processing is ended (refer to drawing 7 ). At this time, the closing motion valve 92 is opened wide and the effluent of the liquid collected on the pars basilaris ossis occipitalis of the processing container 10 is carried out.

[0062] Then, after operating the elevator style 15, going up the container covering 12 and opening carrying-in / taking-out opening 14 of the body 11 of a container wide, the wafer guide 20 is gone up and Wafer W is taken out above the processing container 10. And Wafer W is delivered to the wafer conveyance means which is not illustrated, Wafer W is conveyed in the washing processing sections, such as the following pure water, and a resist is flushed in the washing processing section.

[0063] Therefore, according to said substrate processing, it is applicable also to resist removal of the wafer W of others which do not have a wiring process, prevention of metallic corrosion, and prevention of particle as well as resist removal of the wafer W which has a wiring process, prevention of metallic corrosion, and prevention of particle.

[0064] Drawing 8 is the important section sectional view showing the second operation gestalt of the substrate processor concerning this invention. With said operation gestalt, in order to perform resist removal of Wafer W, prevention of metallic corrosion, and prevention of particle, the ozone gas supply means 40 which is a raw gas supply means explained the case where only oxygen (O<sub>2</sub>) was ozonized by discharge. The second operation gestalt is the case where supplied nitrogen (N<sub>2</sub>) while supplying oxygen (O<sub>2</sub>) to the ozone gas generation means 41 of the ozone gas supply means 40 which is a raw gas supply means, controlled the amount of supply of nitrogen while raising the effectiveness of ozone gasification, and control of the amount of metal etching is enabled with resist removal of Wafer W.

[0065] The second operation gestalt to namely, ozone gas generation means 41 of ozone gas supply means 40A which is raw gas supply means A Connect the nitrogen supply line 201 which supplies nitrogen

independently [ the oxygen supply duct 200 which supplies oxygen ], and the flow control valve 202 interposed in this nitrogen supply line 201 is connected to CPU100 which is a control means. It is the case where adjustment of the content of the nitrogen which controls a flow control valve 202 based on the control signal from CPU100, and is contained in ozone gas 2 is enabled.

[0066] Thus, by supplying nitrogen to ozone gas generation means 41A with oxygen, the oxygen molecule adhering to the discharge electrodes 45 and 46 of ozone gas generation means 41A can be disassembled by the nitrogen content child, and the generation effectiveness of ozone gas can be raised. Moreover, the nitrogen contained in ozone gas 2 can etch these metals by contacting the metal of Wafer W, for example, aluminum (aluminum), a tungsten (W), etc. Moreover, the metaled amount of etching is controllable by controlling the amount of supply of nitrogen. Therefore, it is suitable for resist removal and metal etching processing of Wafer W in which it does not have a wiring process.

[0067] In addition, although nitrogen (N2) is supplied to ozone gas generation means 41A and the amount of nitrogen (N2) in ozone gas is controlled by the above-mentioned explanation As a two-dot chain line shows, while connecting the nitrogen supply line 203 to the processing container 10 at drawing 8 , flow control 202A interposed in the nitrogen supply line is controlled by CPU100 which is a control means, and you may make it supply nitrogen (N2) in processing room 10a of the direct-processing container 10.

[0068] In addition, in the second operation gestalt, since other parts are the same as said first operation gestalt, the same sign is given to the same part and explanation is omitted.

[0069] In addition, although the case where controlled the amount of supply of nitrogen by said second operation gestalt, and the amount of metal etching was controlled by it with resist removal of Wafer W was explained, the amount of supply of nitrogen can be controlled and growth of an oxide film can also be controlled. That is, it can control that a chemical oxide film grows up to be the front face of Wafer W, and can make it possible to aim at equalization of the thickness of a thin oxide film, and improvement in membraneous quality by applying the art of this invention to the 1st resist removal process (referring to drawing 10 (d)) in down stream processing shown in drawing 10 .

[0070] In addition, although said operation gestalt explained the case where a processed substrate was Wafer W, a processed substrate does not necessarily need to be Wafer W, for example, as long as it has the thing metallurgy group coat by which resist spreading is carried out, they may be substrates, such as a substrate for LCD, and CD, for example.

[0071]

[Example] O In order to investigate the etching rate of the metal the case where nitrogen (N2) is included in example 1 ozone gas, and when not including nitrogen (N2) in ozone gas, it experimented on condition that the following.

[0072] Experiment condition A sample metal: Aluminum (aluminum), copper (Cu), a tungsten (W)

B) When nitrogen (N2) is included in processing condition 1 ozone gas, it is - pressure:14.7[kPa].

- Wafer temperature : 80 [\*\*]

- Steam temperature : 100 [\*\*]

- Processing time : 5 [min]

2) When it does not include nitrogen (N2) in ozone gas, it is - pressure:980.7[kPa].

- Wafer temperature : 80 [\*\*]

- Steam temperature : 124 [\*\*]

- Processing time : 5 [min]

When experimented on said conditions, the result as shown in drawing 9 was obtained.

[0073] For example, in aluminum (aluminum), although the etching rate at the time of including nitrogen (N2) in ozone gas was 36.38 [\*\*/min], only in the case of ozone gas, it was hardly etched, but it was -1.06 [\*\*/min]. Moreover, in copper (Cu), although the etching rate at the time of including nitrogen (N2) in ozone gas was more than 100 [\*\*/min], only in the case of ozone gas, it was 22.28 [\*\*/min]. Moreover, although the etching rate in the case of a tungsten (W) was 45.82 [\*\*/min], only in the case of ozone gas, it was 3.32 [\*\*/min].

[0074] When nitrogen (N2) was included in ozone gas as a result of said experiment, it turned out that metals, such as aluminum (aluminum), copper (Cu), and a tungsten (W), can etch sharply. Therefore, the amount of etching of said metal is controllable by what conditions, such as a content, i.e., a pressure, of nitrogen (N2) and temperature, are suitably changed for (control).

[0075] O In order to investigate the amount of growth of the chemical oxide film processing before in the

resist removal processing by the addition (content) of the nitrogen in example 2 ozone gas (N2), and after processing, it experimented on condition that the following.

[0076] Experiment condition ozone gas: A part for 10l./(10% of N2 addition, 4% of N2 additive-free) steam: — 120-degree-C wafer temperature: — 90-degree-C pressure: — 0.05MPa (it is zero adjustment at atmospheric pressure 0.1MPa) supply time amount [ of ozone gas / steam ]: — 5-minute N2 amount-of-supply: — when experimented on 0.08l./the account conditions of a quota, the result as shown in Table 1 was obtained.

[0077]

[Table 1]

	処理前の酸化膜の膜厚	処理後の酸化膜の膜厚	酸化膜の成長量
N2添加入りオゾンガスで処理	3.35 Å	16.90 Å	13.55 Å
N2無添加オゾンガスで処理	3.70 Å	11.23 Å	7.54 Å

[0078] Although the thickness of the oxide film before processing was 3.35Å in the case where the ozone gas containing N2 addition (10% of O3 concentration) performs resist removal processing, as a result of said experiment, the thickness of the oxide film after processing was 16.90Å, and the amount of growth of an oxide film was 13.55Å. On the other hand, in the case where N2 additive-free ozone gas (4% of O3 concentration) performs resist removal processing, the thickness of the oxide film before processing was 3.70Å, the thickness of the oxide film after processing was 11.23Å, and the amount of growth of an oxide film was 7.54Å.

[0079] Therefore, by performing resist removal processing by N2 additive-free ozone gas showed that the 13.55-7.54= 6.01 (Å) control of the amount of growth of an oxide film could be carried out compared with the case where resist removal processing is performed, by the ozone gas containing N2 addition.

[0080] Usually, although 10Å – about 15Å is required, if the thin oxide film OX2 of drawing 10 (e) formed, for example at a furnace processes by the ozone gas containing N2 addition as mentioned above, the oxide-film thickness after processing will become 16.90Å, and it will exceed the maximum of 15Å of the thickness demanded. However, when it processes by N2 additive-free ozone gas, as for the oxide-film thickness after processing, said membranous quality can form the uniform thin oxide film of thickness highly (a consistency is ) at a furnace further from it being within the limits of demand thickness by 11.23Å.

[0081] Although the case where the N2 amount of supply was with a part for 0.08l./and 0 (zero) was explained, if it asks for the thickness of the oxide film before and after the resist removal processing based on the other N2 amount of supply by experiment, and it asks for the experimental data of other conditions etc. and the data is memorized to CPU100 which is a control means beforehand, control of growth of an oxide film is controllable by said experiment to arbitration in resist removal processing.

[0082]

[Effect of the Invention] Since it is constituted as mentioned above according to this invention as explained above, the following effectiveness is acquired.

[0083] 1) Before supplying raw gas to the processed substrate held in the processing container and processing a processed substrate, while permuting the ambient atmosphere in a processing container by the raw gas ambient atmosphere by supplying raw gas in a processing container and pressurizing the perimeter ambient atmosphere of a processed substrate according to invention according to claim 1, preliminary pressurization of the inside of a processing container can be carried out. Therefore, since there is no possibility that a processed substrate may contact gas other than raw gas etc., metal contamination and generating of particle can be prevented. Moreover, the reaction rate of the steam of a solvent and raw gas which are supplied in a processing container next can be raised, and improvement in processing effectiveness can be aimed at.

[0084] 2) While permuting the ambient atmosphere in a processing container by the raw gas ambient atmosphere according to invention according to claim 2 Where preliminary pressurization of the inside of a processing container is carried out, after processing a processed substrate with the steam and raw gas of a solvent which are supplied in a processing container, while suspending supply of the steam of a solvent It can control that control the rapid reduced pressure in a processing container, and a solvent steam dewes by suspending generation of raw gas and supplying the radical gas of raw gas in a processing container. Therefore, it can perform by the ability preventing that a drop adheres to a processed object further in



addition to said 1, and improvement in the yield can be aimed at.

[0085] 3) While permuting the ambient atmosphere in a processing container by the raw gas ambient atmosphere according to invention according to claim 3 Where preliminary pressurization of the inside of a processing container is carried out, after processing a processed substrate with the steam and raw gas of a solvent which are supplied in a processing container, while suspending supply of the steam of a solvent While suspending generation of raw gas, controlling that control the rapid reduced pressure in a processing container, and a solvent steam dewes by supplying the radical gas of raw gas in a processing container and suspending supply of radical gas after that, the controlled atmosphere in a processing container can be exhausted. Therefore, without making a processed substrate generate metal contamination and particle further in addition to said 1 and 2, with the steam and raw gas of a solvent, a processed substrate can be processed continuously and improvement in processing effectiveness can be aimed at.

[0086] 4) Before supplying raw gas in a processing container according to invention of claim 4 and five publications, by adjusting a processed substrate to predetermined temperature Since the steam of a solvent can be supplied to a processed substrate after carrying out the temperature control of the processed substrate to predetermined temperature, in addition to said 1-3, the layer of the solvent molecule of high density can be certainly formed in the front face of a processed substrate, the amount of reacting matter is generated so much, and improvement in processing effectiveness can be aimed at.

[0087] 5) Before supplying a solvent steam and ozone gas to the processed substrate held in the processing container and processing a processed substrate, while permuting the ambient atmosphere in a processing container by the ozone gas ambient atmosphere by supplying ozone gas in a processing container and pressurizing the perimeter ambient atmosphere of a processed substrate according to invention of claims 6 and 8 and nine publications, preliminary pressurization of the inside of a processing container can be carried out. Therefore, since there is no possibility that a processed substrate may contact gas other than ozone gas etc., metal contamination and generating of particle can be prevented. Moreover, the reaction rate of the steam of a solvent and ozone gas which are supplied in a processing container next can be raised, and improvement in processing effectiveness can be aimed at. Furthermore, the metaled amount of etching is controllable by controlling the amount of supply of nitrogen gas. Therefore, it is suitable for processing of a processed substrate in which it does not have a wiring process. Furthermore, growth of the oxide film formed in the front face of a processed substrate can be controlled by controlling the amount of supply of nitrogen gas. Therefore, while being able to prevent generating of particle or contamination irrespective of the existence of metal wiring, equalization of the thickness in the case of forming a thin oxide film and improvement in membraneous quality can be aimed at.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-184741

(P2002-184741A)

(43) 公開日 平成14年6月28日 (2002.6.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 5	H 0 1 L 21/304	6 4 5 B 2 H 0 9 6
			6 4 5 A 3 B 1 1 6
			6 4 5 Z 5 F 0 0 4
B 0 8 B 5/00		B 0 8 B 5/00	Z 5 F 0 4 6
G 0 3 F 7/42		G 0 3 F 7/42	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-41482(P2001-41482)  
(22) 出願日 平成13年2月19日 (2001.2.19)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-304375(P2000-304375)  
(32) 優先日 平成12年10月4日 (2000.10.4)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000219967  
東京エレクトロン株式会社  
東京都港区赤坂五丁目3番6号  
(72) 発明者 戸島 孝之  
東京都港区赤坂五丁目3番6号TBS放送  
センター東京エレクトロン株式会社内  
(72) 発明者 新藤 尚樹  
東京都港区赤坂五丁目3番6号TBS放送  
センター東京エレクトロン株式会社内  
(74) 代理人 100096644  
弁理士 中本 菊彦

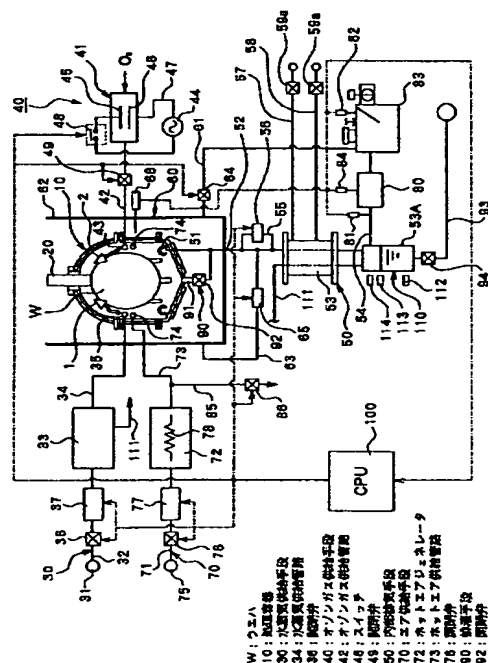
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板処理方法及び基板処理装置

(57) 【要約】

【課題】 ウエハ等の金属汚染やパーティクルの発生、並びに酸化膜の成長を抑制してレジスト除去を行えるようにすること。

【解決手段】 ウエハWを収容する密閉された処理容器10内にオゾンガス2を供給するオゾンガス供給手段40と、処理容器10内に水蒸気1を供給する水蒸気供給手段30とを設け、オゾンガス供給管路42に介設される開閉弁49と、水蒸気供給管路34に介設される開閉弁36と、オゾンガス生成手段41のスイッチ48及び開閉弁49を、制御手段であるCPU100によって制御可能に形成する。これにより、処理容器10内にオゾンガス2を供給してウエハWの周囲雰囲気を加圧した後、処理容器10内に水蒸気1を供給すると共に、オゾンガス2を供給して、水蒸気1とオゾンガス2によってウエハWのレジスト除去や金属腐食等を防止することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 密閉された処理容器内に収容された被処理基板に処理ガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理方法であって、

前記処理容器内に前記処理ガスを供給して前記被処理基板の周囲雰囲気を加圧する工程と、  
前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給すると共に、前記処理ガスを供給する工程と、を有することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 2】 密閉された処理容器内に収容された被処理基板に処理ガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理方法であって、  
前記処理容器内に前記処理ガスを供給して前記被処理基板の周囲雰囲気を加圧する工程と、  
前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給すると共に、前記処理ガスを供給する工程と、  
前記溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの基ガスを処理容器内に供給する工程と、を有することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 3】 密閉された処理容器内に収容された被処理基板に処理ガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理方法であって、  
前記処理容器内に前記処理ガスを供給して前記被処理基板の周囲雰囲気を加圧する工程と、  
前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給すると共に、前記処理ガスを供給する工程と、  
前記溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの基ガスを処理容器内に供給する工程と、  
前記基ガスの供給を停止すると共に、処理容器内の雰囲気ガスを排気する工程と、  
を有することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の基板処理方法において、  
前記処理容器内に処理ガスを供給する前に、被処理基板を所定の温度に調整する工程を有することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 5】 請求項 4 記載の基板処理方法において、  
前記被処理基板を所定の温度に調整する工程の際に、被処理基板に温度調整された気体を供給することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 6】 密閉された処理容器内に収容された被処理基板にオゾンガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理方法であって、  
前記処理容器内に前記オゾンガスを供給して前記被処理基板の周囲雰囲気を加圧する工程と、  
前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給すると共に、前記オゾンガスを供給する工程と、を有し、  
前記被処理基板を処理する工程の際に、前記処理容器内に窒素ガスを供給すると共に、該窒素ガスの供給量を制

御することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の基板処理方法において、  
上記被処理基板は、金属の配線がされている半導体基板であることを特徴とする基板処理方法。

【請求項 8】 密閉された処理容器内に収容された被処理基板にオゾンガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理装置であって、  
前記処理容器内にオゾンガスを供給するオゾンガス供給手段と、  
前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給する溶媒蒸気供給手段と、  
前記処理容器内に供給されるオゾンガス及び溶媒蒸気の供給を制御する供給制御手段と、  
前記処理容器内に窒素ガスを供給する窒素ガス供給手段と、  
前記窒素ガス供給手段の窒素ガス量を制御する窒素ガス制御手段と、  
を具備することを特徴とする基板処理装置。

【請求項 9】 密閉された処理容器内に収容された被処理基板にオゾンガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理装置であって、  
前記処理容器内にオゾンガスを供給するオゾンガス供給手段と、  
前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給する溶媒蒸気供給手段と、  
前記処理容器内に供給されるオゾンガス及び溶媒蒸気の供給を制御する供給制御手段と、  
前記処理容器内に窒素ガスを供給する窒素ガス供給手段と、  
前記窒素ガス供給手段の窒素ガス量を制御する窒素ガス制御手段と、  
前記処理容器内の雰囲気ガスを排気する排気手段と、  
前記排気手段の排気量を調整する排気量調整手段と、を具備することを特徴とする基板処理装置。

【請求項 10】 請求項 8 又は 9 記載の基板処理装置において、  
前記オゾンガス供給手段を構成するオゾンガス生成手段の作動又は停止によりオゾンガス又はオゾンガスの基ガスを供給可能に形成してなることを特徴とする基板処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、基板処理方法及び基板処理装置に関するもので、更に詳細には、例えば半導体ウエハや LCD 用ガラス基板等の被処理基板を密封雰囲気の処理容器内に収容して処理ガス例えばオゾンガス等を供給して処理を施す基板処理方法及び基板処理装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、半導体デバイスの製造工程においては、被処理基板としての半導体ウエハやLCD基板等（以下にウエハ等という）にフォトリソグラフィ技術を用いて回路パターンを縮小してフォトリソグラフィ技術に転写し、これを現像処理し、その後、ウエハ等からフォトリソグラフィを除去する一連の処理が施されている。

【0003】上記処理の一例を被処理基板が例えばシリコンウエハの場合について、図10を参照として説明する。まず、シリコンウエハW（以下にウエハWという）の表面に厚い膜厚の酸化膜OX1を形成する（第1の酸化膜形成工程：図10（a）参照）。次に、酸化膜OX1の表面にレジストを塗布してレジストパターンRP1を形成する（第1のレジストパターン形成工程：図10（b）参照）。次に、DHF（HF/H<sub>2</sub>O）、BHFと称される薬液を用いて不要な酸化膜をエッチングする（第1のエッチング工程：図10（c）参照）。その後、SPM（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混合液）と称される薬液（硫酸過水）を用いて不要なレジストを剥離する（第1のレジスト除去工程：図10（d）参照）。次に、不要なレジストを剥離した状態のウエハWの表面に薄い膜厚の酸化膜OX2を形成する（第2の酸化膜形成工程：図10（e）参照）。次に、酸化膜OX2の表面に再びレジストを塗布してレジストパターンRP2を形成する（第2のレジストパターン形成工程：図10（f）参照）。次に、DHF（HF/H<sub>2</sub>O）、BHF等の薬液を用いて不要な酸化膜をエッチングする（第2のエッチング工程：図10（g）参照）。そして、最後に、不要なレジストを剥離する（第2のレジスト除去工程：図10（h）参照）。

【0004】前記レジスト除去の手段として用いられている従来の洗浄装置では、一般に、前記SPM（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混合液）（硫酸過水）等の薬液が充填された洗浄槽内にウエハ等を浸漬させてレジストの剥離を行っている。

【0005】しかし、前記処理の第1のレジスト除去工程（図10（d）参照）において、硫酸過水等の薬液を用いると、レジスト除去後にウエハWの表面に硫酸イオンが残留し、この残留した硫酸イオンがパーティクルの発生原因やコンタミネーションを招く恐れがある。更には、硫酸イオンが残留すると、次の第2の酸化膜形成工程（図10（e）参照）における薄い酸化膜の膜厚不均一や膜質が低下する原因にもなる。

【0006】一方、近年では、環境保全の観点から廃液処理が容易なオゾン（O<sub>3</sub>）が溶解した溶液を用いてレジスト除去を行うことが要望されている。この場合、オゾンが溶解した溶液が充填された洗浄槽内にウエハ等を浸漬させる、いわゆるディップ方式の洗浄により、溶液中の酸素原子ラジカルによってレジストを酸化反応させて二酸化炭素や水等に分解する。

【0007】ところで、一般に、高濃度のオゾンガスを純水にバブリングして溶解させることにより前記溶液を生成し、その後、この溶液を洗浄槽内に充填しているため、その間に溶液中のオゾンが消滅していきオゾン濃度が低下し、レジスト除去が十分に行えない場合があった。更に、ウエハ等を前記溶液に浸漬させた状態では、レジストと反応してオゾンが次々と消滅する一方で、レジスト表面へのオゾン供給量が不十分となり、高い反応速度を得ることができなかった。

【0008】そこで、ウエハ等をオゾンが溶解された溶液に浸漬させるディップ方式の洗浄方法の代わりに、処理ガス例えばオゾンガスと溶媒の蒸気例えば水蒸気を用いて、ウエハ等からレジストを除去する洗浄方法が新規に提案されている。この洗浄方法は、密閉された処理容器内に収容されたウエハ等に、処理ガス例えばオゾンガスを供給して、ウエハ等のレジストを除去する方法である。このオゾンガスと水蒸気を用いてレジスト除去を行うことにより、硫酸イオンの残留の問題がなくなり、薄い酸化膜の膜厚の均一化、膜質の向上を図ることができる。この場合、オゾンガスは、原料となる基ガスである酸素（O<sub>2</sub>）に窒素（N<sub>2</sub>）を混合させると共に、放電させるオゾン生成手段によって生成される。ここで、基ガスの酸素に窒素を混合させる理由は、オゾンの発生効率を高めるためである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、オゾンガスには、上述したように窒素が含有されるため、オゾンガスの供給に伴って、処理容器内に窒素も流入しウエハ等に接触する。ウエハ等が窒素に接触すると、オゾンガスと反応して配線部のアルミニウム（Al）やタングステン（W）等の金属がエッチングされて腐食すると共に、パーティクルが発生するという問題があった。また、配線工程を経ないウエハ等においても金属汚染やパーティクルが発生するという問題があった。

【0010】また、窒素が含有されたオゾンガスによって処理を行うと、NOxやHNOx系の雰囲気（薬品）によりウエハ等がより酸化されるため、ウエハ等の表面にケミカル酸化膜が成長し、このケミカル酸化膜が前記薄い酸化膜の膜厚不均一や膜質低下を招く恐れもあった。

【0011】この発明は上記事情に鑑みなされたもので、ウエハ等の金属汚染やパーティクルの発生、並びに酸化膜の成長を抑制してレジスト除去を行えるようにした基板処理方法及び基板処理装置を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、密閉された処理容器内に収容された被処理基板に処理ガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理方法であって、前記処理容器内に前記処理ガスを供給して前記被処理基板の周囲雰囲気を

加圧する工程と、前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給すると共に、前記処理ガスを供給する工程と、を有することを特徴とする。この発明において、前記処理ガスとしては、例えばオゾンガス、塩素ガス、フッ素ガスや、予め各種反応種（ラジカル）を有している塩素ガス、フッ素ガス、水素ガス等を用いることができる。

【0013】請求項2記載の発明は、密閉された処理容器内に収容された被処理基板に処理ガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理方法であって、前記処理容器内に前記処理ガスを供給して前記被処理基板の周囲雰囲気を加圧する工程と、前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給すると共に、前記処理ガスを供給する工程と、前記溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの基ガスを処理容器内に供給する工程と、を有することを特徴とする。

【0014】請求項3記載の発明は、密閉された処理容器内に収容された被処理基板に処理ガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理方法であって、前記処理容器内に前記処理ガスを供給して前記被処理基板の周囲雰囲気を加圧する工程と、前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給すると共に、前記処理ガスを供給する工程と、前記溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの基ガスを処理容器内に供給する工程と、前記基ガスの供給を停止すると共に、処理容器内の雰囲気ガスを排気する工程と、を有することを特徴とする。

【0015】請求項4記載の発明は、請求項1ないし3のいずれかに記載の基板処理方法において、前記処理容器内に処理ガスを供給する前に、被処理基板を所定の温度に調整する工程を有することを特徴とする。この場合、前記被処理基板を所定の温度に調整する工程の際に、被処理基板に温度調整された気体を供給する方が好ましい（請求項5）。この場合、所定の温度を、処理が最適に行われる温度の範囲内で、溶媒の露点温度よりも高く、かつ溶媒の蒸気の温度よりも低い温度に設定する方が好ましい。

【0016】請求項6記載の発明は、密閉された処理容器内に収容された被処理基板にオゾンガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理方法であって、前記処理容器内に前記オゾンガスを供給して前記被処理基板の周囲雰囲気を加圧する工程と、前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給すると共に、前記オゾンガスを供給する工程と、を有し、前記被処理基板を処理する工程の際に、前記処理容器内に窒素ガスを供給すると共に、該窒素ガスの供給量を制御することを特徴とする。

【0017】この発明の基板処理方法において、上記被処理基板は、金属を含む基板であれば任意の基板であっても差し支えないが、好ましくは金属の配線がされている半導体基板である方がよい（請求項7）。

【0018】請求項8記載の発明は、密閉された処理容

器内に収容された被処理基板にオゾンガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理装置であって、前記処理容器内にオゾンガスを供給するオゾンガス供給手段と、前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給する溶媒蒸気供給手段と、前記処理容器内に供給されるオゾンガス及び溶媒蒸気の供給を制御する供給制御手段と、前記処理容器内に窒素ガスを供給する窒素ガス供給手段と、

前記窒素ガス供給手段の窒素ガス量を制御する窒素ガス制御手段と、を具備することを特徴とする。

【0019】請求項9記載の発明は、密閉された処理容器内に収容された被処理基板にオゾンガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理装置であって、前記処理容器内にオゾンガスを供給するオゾンガス供給手段と、前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給する溶媒蒸気供給手段と、前記処理容器内に供給されるオゾンガス及び溶媒蒸気の供給を制御する供給制御手段と、前記処理容器内に窒素ガスを供給する窒素ガス供給手段と、

前記窒素ガス供給手段の窒素ガス量を制御する窒素ガス制御手段と、前記処理容器内の雰囲気を排気する排気手段と、前記排気手段の排気量を調整する排気量調整手段と、を具備することを特徴とする。

【0020】請求項8又は9記載の基板処理装置において、前記オゾンガス供給手段を構成するオゾンガス生成手段の作動又は停止によりオゾンガス又はオゾンガスの基ガスを供給可能に形成する方が好ましい（請求項10）。

【0021】請求項1記載の発明によれば、処理容器内に収容された被処理基板に処理ガスを供給して被処理基板を処理する前に、処理容器内に処理ガスを供給して被処理基板の周囲雰囲気を加圧することにより、処理容器内の雰囲気を処理ガス雰囲気に置換すると共に、処理容器内を予備加圧することができる。したがって、被処理基板が処理ガス以外のガス等に接触する恐れがないので、金属汚染やパーティクルの発生を防止することができる。また、次に処理容器内に供給される溶媒の蒸気と処理ガスとの反応速度を高めて処理効率の向上を図ることができる。

【0022】請求項2記載の発明によれば、処理容器内の雰囲気を処理ガス雰囲気に置換すると共に、処理容器内を予備加圧した状態で、処理容器内に供給される溶媒の蒸気と処理ガスによって被処理基板を処理した後、溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの原料ガスである基ガスを処理容器内に供給することにより、処理容器内の急激な減圧を抑制して溶媒蒸気が結露するのを抑制することができる。したがって、被処理体に液滴が付着するのを防止することができ、歩留まりの向上を図ることができる。

【0023】請求項3記載の発明によれば、処理容器内の雰囲気を処理ガス雰囲気に置換すると共に、処理容器内を予備加圧した状態で、処理容器内に供給される溶媒

10

20

30

40

50

の蒸気と処理ガスによって被処理基板を処理した後、溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの基ガスを処理容器内に供給することにより、処理容器内の急激な減圧を抑制して溶媒蒸気が結露するのを抑制し、その後、基ガスの供給を停止すると共に、処理容器内の雰囲気ガスを排気することができる。したがって、被処理基板に金属汚染やパーティクルを発生させることなく、溶媒の蒸気と処理ガスによって被処理基板を連続的に処理することができ、処理効率の向上を図ることができる。

【0024】請求項4、5記載の発明によれば、処理容器内に処理ガスを供給する前に、被処理基板を所定の温度に調整することにより、被処理基板を所定温度に温度調整した後、被処理基板に溶媒の蒸気を供給することができるので、被処理基板の表面に確実に高密度の溶媒分子の層を形成することができ、反応物質量を多量に発生させて処理効率の向上を図ることができる。

【0025】請求項6、8、9記載の発明によれば、処理容器内に収容された被処理基板に溶媒蒸気とオゾンガスを供給して被処理基板を処理する前に、処理容器内にオゾンガスを供給して被処理基板の周囲雰囲気を加圧することにより、処理容器内の雰囲気をオゾンガス雰囲気に置換すると共に、処理容器内を予備加圧することができる。したがって、被処理基板がオゾンガス以外のガス等に接触する恐れがないので、金属汚染やパーティクルの発生を防止することができる。また、次に処理容器内に供給される溶媒の蒸気とオゾンガスとの反応速度を高めて処理効率の向上を図ることができる。更には、窒素ガスの供給量を制御することにより、金属のエッチング量を制御することができる。したがって、配線工程を有さない被処理基板の処理に好適である。更に、窒素ガスの供給量を抑制することにより、被処理基板の表面に形成される酸化膜の成長を抑制することができる。したがって、金属配線の有無にかかわらずパーティクルやコンタミネーションの発生を防止できると共に、薄い酸化膜を形成する場合の膜厚の均一化及び膜質の向上を図ることができる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に、この発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。この実施形態ではオゾンガスを利用して半導体ウエハW（以下にウエハWという）からレジストを除去する場合について説明する。

【0027】図1は、この発明に係る基板処理装置の一例を示す概略断面図、図2は、基板処理装置の要部を示す断面図である。

【0028】前記基板処理装置は、ウエハWの処理が行われる処理容器10と、処理容器10内でウエハWを保持する保持手段としてのウエハガイド20と、処理容器10内に溶媒の蒸気である水蒸気1を供給する溶媒蒸気供給手段である水蒸気供給手段30と、処理容器10内

に処理ガスとして例えばオゾン（O<sub>3</sub>）ガス2を供給する処理ガス供給手段であるオゾンガス供給手段40と、処理容器10の内部雰囲気を排気する内部排気手段50と、処理容器10の周囲雰囲気を排気する周囲排気手段60と、処理容器10内にホットエアを供給するエア供給手段70と、処理容器10内から排気された内部雰囲気中のオゾン除去する後処理機構としてのオゾンキラー80と、処理容器10内の雰囲気を排気する排気手段90とを具備している。

10 【0029】処理容器10は、複数例えば50枚のウエハWを収容可能な大きさを有する容器本体11と、この容器本体11の上端に形成された搬入・搬出口14を開放又は閉鎖する容器カバー12と、容器本体11の下端開口部を閉鎖する容器ボトム13とで主に構成されている。

【0030】容器カバー12は、例えば断面逆U字状に形成され、昇降機構15によって昇降可能に形成されている。昇降機構15は、制御手段例えば中央演算処理装置100（以下にCPU100という）に接続されている。CPU100からの制御信号により、昇降機構15が作動して、容器カバー12が開放又は閉鎖されるように構成されている。そして、容器カバー12が上昇した際には、搬入・搬出口14は開放され、容器本体11に対してウエハWを搬入できる状態となる。容器本体11にウエハWを搬入して収容した後、容器カバー12が下降することで、搬入・搬出口14が塞がれる。この場合、容器本体11と容器カバー12の間の隙間は、エアの注入によって膨らむ伸縮式のシール部材16によって密封される。また、容器本体11と容器ボトム13の間の隙間は、ガスケット17によって密封されている。したがって、処理容器10内は密封雰囲気となり、外部に気体が漏れない状態となっている。

【0031】また、容器本体11の上端部には、容器カバー12の開閉を検出する開閉検出手段としての重量センサ18が配設されている。この重量センサ18は、容器カバー12が閉まって搬入・搬出口14を塞いだ際に、容器本体11の上端部にかかる荷重を検出するように構成されている。重量センサ18にて検出された検出信号は制御手段であるCPU100に伝達され、CPU100にて容器カバー12の開閉が確認されるように構成されている。例えば、所定の荷重が重量センサ18により検出されると、容器カバー12が確実に閉塞された状態であると認識される。

【0032】また、容器本体11の外周面にはラバーヒータ19aが取り付けられ、容器カバー12の外周面にはラバーヒータ19bが取り付けられ、容器ボトム13の外周面にはラバーヒータ19cが取り付けられている。これらラバーヒータ19a、19b、19cは、図示しない電源に接続されて、電源からの給電によって発熱し、処理容器10の内部雰囲気を所定温度（例えば8

0℃～120℃の範囲内)に加熱し得るように構成されている。これらラバーヒータ19a、19b、19cによって容器本体11の結露防止が図られている。

【0033】前記ウエハガイド20は、図3に示すように、ガイド部21と、このガイド部21に水平状態に固着された互いに平行な3本の保持部材22a、22b、22cとで主に構成されている。この場合、各保持部材22a、22b、22cに、ウエハWの周縁下部を保持する溝23が等間隔に50箇所形成されている。したがって、ウエハガイド20は、50枚(ウエハキャリア20個分)のウエハWを等間隔で配列させた状態で保持することができる。また、ウエハガイド20は、ガイド部21に連なるシャフト24が容器カバー12の頂部に設けられた透孔12a内に摺動可能に貫通されており、透孔12aとシャフト24との間には、エアの注入により膨らむ伸縮式のシール部材25が介在されて、処理容器10内の気水密が維持できるように構成されている。

【0034】前記水蒸気供給手段30は、純水供給源31に接続する純水供給管路32と、純水供給管路32から供給された純水を気化して水蒸気1を発生させる水蒸気発生器33と、水蒸気発生器33内の水蒸気1を供給する水蒸気供給管路34と、水蒸気供給管路34から供給された水蒸気1を処理容器10内に吐出する水蒸気ノズル35とで主に構成されている。

【0035】この場合、純水供給管路32の一端は純水供給源31に接続されている。また、純水供給管路32には、純水供給源31側から順に開閉弁36と流量コントローラ37が介設されている。これら開閉弁36と流量コントローラ37は、制御手段であるCPU100からの制御信号に基づいて制御されるようになっている。すなわち、開閉弁36は、純水を流すか否かの開閉制御され、また、流量コントローラ37は、純水の流量を調整すべく開度が制御されるようになっている。水蒸気発生器33の内部には、ヒータ(図示せず)が設けられており、水蒸気発生器33内に供給された純水が、ヒータの熱により気化されて水蒸気1が生成されるようになっている。なお、水蒸気発生器33には、後述するミストトラップ110に接続される排出管路111が接続されている。この排出管路111は、水蒸気発生器33内で気化されなかった純水をミストトラップ110に排液したり、水蒸気発生器33の温度と蒸気吐出が安定するまで水蒸気1をミストトラップ110に排気するように構成されている。

【0036】一方、オゾンガス供給手段40は、オゾンガス生成手段41と、オゾンガス生成手段41からのオゾンガス2を供給するオゾンガス供給管路42と、オゾンガス供給管路42からのオゾンガス2を処理容器10のオゾン処理室10a内に吐出するオゾンガスノズル43とで主に構成されている。

【0037】この場合、オゾンガス生成手段41は、原

料となる基ガスとしての酸素( $O_2$ )を、高周波電源44に接続されて高周波電圧が印加される放電電極45、46間を通過させることで、オゾン( $O_3$ )を生成している。これら高周波電源44と放電電極45、46とを接続する電気回路47には、スイッチ48が介設されている。スイッチ48は、制御手段であるCPU100からの制御信号に基づいて制御されるようになっている。すなわち、スイッチ48は、オゾンを生成するか否か制御されるようになっている。また、オゾンガス供給管路42には、オゾンガス生成手段41側に開閉弁49が介設されている。この開閉弁49は、制御手段であるCPU100からの制御信号に基づいて制御されるようになっている。すなわち、開閉弁49は、オゾンガスを流すか否かの開閉制御されるようになっている。

【0038】エア供給手段70は、エアを供給するエア供給管路71と、このエア供給管路71から供給されたエアを加熱してホットエア3を発生させるホットエアジェネレータ72と、ホットエアジェネレータ72内のホットエア3を供給するホットエア供給管路73と、ホットエア供給管路73から供給されたホットエア3を吐出する一対のエアノズル74とで主に構成されている。

【0039】この場合、エア供給管路71の一端には、エア供給源75が接続されている。また、エア供給管路71には、エア供給源75側から順に開閉弁76と流量コントローラ77が介設されている。これら開閉弁76と流量コントローラ77は、制御手段であるCPU100に接続されて、CPU100からの制御信号に基づいてエアの供給の正否が制御されると共に、エアの供給量が制御されるようになっている。また、ホットエアジェネレータ72の内部には、エアを加熱するヒータ78が配設されている。また、ホットエア供給管路73には、エアを逃がして後述する排気マニホールド83に導入するエア導入管路85が接続されている。このエア導入管路85には、開閉弁86が介設されている。この開閉弁86は、制御手段であるCPU100によって制御されるようになっている。

【0040】内部排気手段50は、処理容器10内に設けられた排気部51と、処理容器10の内部雰囲気を排気する第1の内部排気管路52と、この第1の内部排気管路52に接続する冷却部53と、この冷却部53の下流側に接続する液溜部53Aとからなるミストトラップ110と、ミストトラップ110の上部に接続された第2の内部排気管路54とで主に構成されている。

【0041】この場合、排気部51は、処理容器10の内部雰囲気を取り込むように構成されている。各排気部51には、前記第1の内部排気管路52が接続されている。また、第1の内部排気管路52には、バイパス管路55が分岐して接続されており、このバイパス管路55にエジェクタ機構を具備する強制排気機構56が介設されている。この強制排気機構56は、制御手段であるC

10

20

30

40

50

PU100に接続されて、CPU100からの制御信号に基づいて作動制御されるように構成されている。

【0042】冷却部53は、前記水蒸気発生器33から排気された水蒸気1及び処理容器10内から排気された水蒸気1を冷却して凝縮するように構成されている。この場合、冷却部53内に、前記排出管路111と第1の内部排気管路52が貫通した状態に配管され、冷却部53に、冷却水を供給する冷却水供給管路57と、冷却水を排液する冷却水排液管路58とがそれぞれ接続されている。なお、冷却水供給管路57及び冷却水排液管路58には、それぞれ流量調整弁59a、59bが介設されて、冷却水の供給量、排液量が調整されるように構成されている。

【0043】ミストトラップ110は、気体と液体とを分離して排出するように構成されている。すなわち、各排気部51は、処理容器10内の水蒸気1及びオゾンガス2を、第1の内部排気管路52を介してミストトラップ110に排気するようになっている。この場合、冷却部53には、冷却水供給管路57により冷却水が供給されているので、処理容器10内から排気された水蒸気1は、冷却部53内を通過する間に冷却されて凝縮される。水蒸気1が凝縮して液化した液滴は、ミストトラップ110の液溜部53Aに滴下される。一方、オゾンガス2は、そのままミストトラップ110内に導入される。このようにして、処理容器10から排気された内部雰囲気、オゾンガス2と液滴に分離し、分離されたオゾンガス2は、前記第2の内部排気管路54に排気され、液滴は、後述する第2の排液管路93に排液されるようになっている。また、水蒸気発生器33から排出された水蒸気1及び純水は、排出管路111を介してミストトラップ110に導入される。純水は、そのまま排出管路111内を流れてミストトラップ110に滴下される。水蒸気1は、冷却部53内を通過する間に冷却されて凝縮され、液滴になってミストトラップ110に滴下される。

【0044】前記第2の内部排気管路54には、排気された内部雰囲気中のオゾン濃度を検出する濃度検出手段としての第1の濃度センサ81と、オゾンキラー80とが順次介設されており、第2の内部排気管路54の出口は、排気マニホールド83に接続されている。

【0045】第2の内部排気管路54に設けられた第1の濃度センサ81は、オゾンキラー80より上流側に設置されている。オゾンキラー80内に流入する前の排気された内部雰囲気中のオゾン濃度を検出することで、処理容器10内のオゾン濃度を検出するようになっている。第1の濃度センサ81は、制御手段であるCPU100に接続されており、第1の濃度センサ81からの検出信号がCPU100に伝達され、CPU100は、第1の濃度センサ81により検出されたオゾン濃度に基づいて容器カバー12の開閉を制御するようになっている。

る。容器カバー12の開閉制御は、例えば処理容器10内のオゾン濃度が所定の値（例えば、人体に悪影響を与えない0.1ppm）以下でなければ、容器カバー12を開けないように設定されて、安全面の配慮がなされている。

【0046】オゾンキラー80は、加熱によりオゾンを酸素に熱分解するように構成されている。このオゾンキラー80の加熱温度は、例えば400℃以上に設定されている。なお、オゾンキラー80は、工場内の無停電電源装置（図示せず）に接続され、停電時でも、無停電電源装置から安定的に電力供給が行われるように構成する方が好ましい。停電時でも、オゾンキラー80が作動し、オゾンを除去して安全を図ることができるからである。

【0047】また、オゾンキラー80には、オゾンキラー80の作動状態を検出する作動検出手段としての温度センサ84が設けられている。この温度センサ84は、オゾンキラー80の加熱温度を検出するように構成されている。また、温度センサ84は、制御手段であるCPU100に接続されており、温度センサ84からの検出信号がCPU100に伝達され、温度センサ84からの検出信号に基づいて、オゾンを除去するのにオゾンキラー80に十分な準備が整っているか判断するようになっている。

【0048】排気マニホールド83は、装置全体の排気を集合して行うように構成されている。すなわち、排気マニホールド83には、前記第2の内部排気管路54と、前記エア導入管路85と、後述する第1の周囲排気管路61とが接続されている。また、処理装置背面の雰囲気を取り込むための配管（図示せず）が複数設置され、処理装置からオゾンガス2が周囲に拡散するのを防止している。更に、排気マニホールド83は、工場内の酸専用の排気系（ACID EXTHAUST）に接続されており、酸専用の排気系に流す前の各種排気の合流場所として機能するようになっている。

【0049】また、排気マニホールド83には、オゾン濃度を検出する第2の濃度センサ82が設けられている。排気マニホールド83に設けられた第2の濃度センサ82は、制御手段であるCPU100に接続されており、第2の濃度センサ82からの検出信号がCPU100に伝達され、CPU100にて、第2の濃度センサ82により検出されたオゾン濃度に基づいて、オゾンキラー80のオゾン除去能力を把握し、例えばオゾンキラー80の故障によるオゾンガス2の漏洩を監視するようになっている。

【0050】周囲排気手段60は、処理容器10の周囲を包囲するケース62と、このケース62の下部に一端が接続され、他端が前記排気マニホールド83に接続された第1の周囲排気管路61と、ケース62の下部に一端が接続され、他端が前記第1の内部排気管路52に接

続された第2の周囲排気管路111とで主に構成されている。

【0051】ケース62では、上方から清浄なエアのダウンフローが供給されており、このダウンフローにより、ケース62の内部雰囲気、すなわち処理容器10の周囲雰囲気が外部に漏れるのを防止すると共に、下方に押し流されて第1の周囲排気管路61、第2の周囲排気管路63に流入し易いようにしている。また、ケース62には、処理容器10の周囲雰囲気中のオゾン濃度を検出する周囲の濃度検出手段としての第2の濃度センサ66が設けられている。第2の濃度センサ66は、制御手段であるCPU100に接続されており、第2の濃度センサ66からの検出信号がCPU100に伝達され、第2の濃度センサ66により検出されたオゾン濃度に基づいてオゾンガス2の漏れを感知するようになっている。

【0052】また、第1の周囲排気管路61には、開閉弁64が設けられている。この開閉弁64は、制御手段であるCPU100に接続されており、清浄に処理が進行している間、CPU100からの信号によって開閉弁64は開放されている。なお、この間、第1の周囲排気管路61は、処理容器10の周囲雰囲気を排気マニホールド83に排気するようになっている。

【0053】また、第2の周囲排気管路63には、エジェクタ機構を具備した周囲強制排気機構65が設けられている。この周囲強制排気機構65は、処理容器10の周囲雰囲気を急激な吸い込みによってミストトラップ110側に圧送することで、強制排気を行うように構成されている。周囲強制排気機構65は制御手段であるCPU100に接続されており、CPU100からの制御信号によって周囲強制排気機構65の作動が制御されるようになっている。なお、正常に処理が行われている間、周囲強制排気機構65に制御信号は出力されず、その作動は停止される。

【0054】排気手段90は、処理容器10の底部と前記第1の内部排気管路52とに接続された第1の排液管路91と、ミストトラップ110の底部に接続された第2の排液管路93とを具備している。また、第1の排液管路91には、開閉弁92が介設されている。また、第2の排液管路93には、開閉弁94が介設されている。なお、液中にオゾンが残存する恐れがあるので、第2の排液管路93は、工場内の酸専用の排液系(ACID DRAIN)に連通されている。

【0055】なお、ミストトラップ110には、下から順に、空防止センサ112、排液開始センサ113、液オーバーセンサ114が配置されている。この場合、図示しないが、前記開閉弁92、94及び各センサ112、113、114は、制御手段であるCPU100に接続されている。そして、センサ112、113、114からの検出信号に基づいて開閉弁92、94が開閉制御されるようになっている。すなわち、液滴がミスト

トラップ110内にある程度溜められ、液面が排液開始センサ113にて検出されると、排液開始センサ113からの検出信号がCPU100に伝達され、CPU100からの制御信号によって開閉弁94を開放して排液が開始される。また、液面の高さが液オーバーセンサ114まで達すると、液オーバーセンサ114からの警告信号がCPU100に入力される。一方、液面が空防止センサ112より下回っている場合には、空防止センサ112から禁止信号がCPU100に入力され、CPU100からの制御信号によって開閉弁94を閉じるように構成されている。この空防止センサ112によって液滴が全て流れてミストトラップ110内が空になり、オゾンガス2が工場内の酸専用の排液系に漏出する事態を防止することができる。

【0056】次に、この発明に係る基板処理装置の作動態様について、図2、図4ないし図7を参照して、説明する。まず、図示しないウエハ搬送手段によって搬送された複数例えば50枚のウエハWを、処理容器10の容器本体11の上方に上昇するウエハガイド20に受け渡し、次いで、ウエハガイド20が下降した後、容器カバー12が閉鎖してウエハWを処理容器10内に密封状態に収容する。

【0057】処理容器10内にウエハWを収容した状態において、最初に、図4に示すように、エア供給手段70の開閉弁76が開放されると共に、ホットエアジェネレータ72が作動して、処理容器10内に約280℃に加熱されたホットエア3が供給され、ウエハW及び処理容器10の雰囲気温度を常温(25℃)から所定の温度(例えば80℃～90℃)に昇温する。

【0058】次に、図5に示すように、オゾンガス供給手段であるオゾンガス生成手段41が作動して供給される酸素(O<sub>2</sub>)に高周波電圧を印加してオゾン(O<sub>3</sub>)ガスを生成すると共に、開閉弁49が開放して、オゾンガス2を処理容器10内に供給することで、ウエハW及び処理容器10内の雰囲気を予備加圧する。このとき、オゾン濃度が約9%wt(体積百分率)のオゾンガス2を、約10リットル/分供給することで、処理容器10内の圧力を、零調整された大気圧(0.1MPa)より高い圧力0.01MPa～0.03MPaとすることができる。これにより、処理容器10内をオゾンガス2のみの雰囲気にすることができるので、ウエハWの表面に安定した酸化膜が形成され、金属腐食を防止することができる。

【0059】処理容器10内の予備加圧を所定時間(例えば1～2分)行った後、オゾンガス供給手段すなわちオゾンガス生成手段41を作動した状態で、水蒸気供給手段30を作動させて、処理容器10内にオゾンガス2と共に水蒸気1を供給して、水蒸気1(溶媒の蒸気)とオゾンガス(処理ガス)との反応により生じた反応物質によってウエハWの処理すなわちレジストの除去のため



の処理を行う(図2参照)。この際、処理容器10内の圧力が零調整された大気圧(0.1MPa)より0.01MPa~0.03MPa高い圧力に予備加圧により維持されているので、水分子の層に対するオゾン分子の混合量を増加させて水酸基ラジカルの発生量を増やすことができる。したがって、オゾンガス供給手段40が酸素( $O_2$ )のみを放電によりオゾン化するオゾンガス生成手段41を用いる場合においても、十分にレジストの除去のための処理を行うことができる。更に、高い温度雰囲気の中でオゾンを利用した処理を行うことができるので、処理能力の向上を図ることができる。

【0060】処理を所定時間(例えば3~6分)、レジストの種類によっても異なるが、その際の処理容器10内の圧力を例えば零調整された大気圧(0.1MPa)より0.05MPa高い圧力として処理を行った後、水蒸気供給手段30からの水蒸気の供給を停止すると共に、オゾンガス生成手段41の作動を停止し、基ガスの酸素( $O_2$ )のみを処理容器10内に供給して、処理容器10内の急激な減圧及び湿度の低下を防止する(図6参照)。したがって、処理容器10内の水蒸気が結露して、その水滴がウエハWに付着するのを防止することができる。

【0061】酸素の供給を所定時間(例えば1分)行った後、酸素の供給を停止し、次いで、強制排気機構56を作動させて、処理容器10内に残留する水蒸気及びオゾンガスを強制的に排気して、処理を終了する(図7参照)。このとき、開閉弁92を開放して、処理容器10の底部に溜まった液体を排液する。

【0062】その後、昇降機構15を作動させて、容器カバー12を上昇して、容器本体11の搬入・搬出口14を開放した後、ウエハガイド20を上昇して、ウエハWを処理容器10の上方に搬出する。そして、図示しないウエハ搬送手段にウエハWを受け渡して、ウエハWを次の純水等の洗浄処理部に搬送して、洗浄処理部において、レジストを洗い流す。

【0063】したがって、前記基板処理によれば、配線工程を有するウエハWのレジスト除去、金属腐食の防止及びパーティクルの防止は勿論、配線工程を有しないその他のウエハWのレジスト除去、金属腐食の防止及びパーティクルの防止にも適用できるものである。

【0064】図8は、この発明に係る基板処理装置の第二実施形態を示す要部断面図である。前記実施形態では、ウエハWのレジスト除去、金属腐食の防止及びパーティクルの防止を行うために、処理ガス供給手段であるオゾンガス供給手段40が、酸素( $O_2$ )のみを放電によってオゾン化する場合について説明した。第二実施形態は、処理ガス供給手段であるオゾンガス供給手段40のオゾンガス生成手段41に、酸素( $O_2$ )を供給すると共に、窒素( $N_2$ )を供給して、オゾンガス化の効率を向上させると共に、窒素の供給量を制御してウエハW

のレジスト除去と共に、金属エッチング量の制御を可能にした場合である。

【0065】すなわち、第二実施形態は、処理ガス供給手段であるオゾンガス供給手段40Aのオゾンガス生成手段41Aに、酸素を供給する酸素供給管路200とは別に、窒素を供給する窒素供給管路201を接続し、この窒素供給管路201に介設される流量調整弁202を制御手段であるCPU100に接続して、CPU100からの制御信号に基づいて流量調整弁202を制御して、オゾンガス2中に含有される窒素の含有量を調整可能にした場合である。

【0066】このようにオゾンガス生成手段41Aに酸素と共に窒素を供給することにより、オゾンガス生成手段41Aの放電電極45、46に付着した酸素分子を窒素分子で分解してオゾンガスの生成効率を高めることができる。また、オゾンガス2中に含有された窒素がウエハWの金属例えばアルミニウム(A1)やタングステン(W)等に接触することでこれら金属をエッチングすることができる。また、窒素の供給量を制御することで、金属のエッチング量を制御することができる。したがって、配線工程を有さないウエハWのレジスト除去及び金属エッチング処理に好適である。

【0067】なお、上記説明では、オゾンガス生成手段41Aに窒素( $N_2$ )を供給して、オゾンガス中の窒素( $N_2$ )量を制御しているが、図8に二点鎖線で示すように、処理容器10に窒素供給管路203を接続すると共に、窒素供給管路に介設された流量調整弁202Aを制御手段であるCPU100によって制御して、直接処理容器10の処理室10a内に窒素( $N_2$ )を供給するようにしてもよい。

【0068】なお、第二実施形態において、その他の部分は、前記第一実施形態と同じであるので、同一部分には同一符号を付して、説明は省略する。

【0069】なお、前記第二実施形態では、窒素の供給量を制御してウエハWのレジスト除去と共に、金属エッチング量の制御を行う場合について説明したが、窒素の供給量を制御して酸化膜の成長を抑制することもできる。すなわち、図10に示した処理工程における第1のレジスト除去工程(図10(d)参照)にこの発明の処理方法を適用することにより、ウエハWの表面にケミカル酸化膜が成長するのを抑制することができ、薄い酸化膜の膜厚の均一化及び膜質の向上を図れるようにすることができる。

【0070】なお、前記実施形態では、被処理基板がウエハWである場合について説明したが、被処理基板は必ずしもウエハWである必要はなく、例えばレジスト塗布されるものや金属被膜を有するものであれば、例えばLCD用基板やCD等の基板であってもよい。

【0071】

【実施例】◎実施例1

オゾンガスに窒素 ( $N_2$ ) を含ませた場合と、オゾンガスに窒素 ( $N_2$ ) を含ませない場合の金属のエッチングレートを調べるために、以下の条件で実験を行った。

【0072】実験条件

A) 試料金属: アルミニウム (Al)、銅 (Cu)、タングステン (W)

B) 処理条件

1) オゾンガスに窒素 ( $N_2$ ) を含ませた場合

・圧力: 14.7 [kPa]

・ウエハ温度: 80 [°C]

・水蒸気温度: 100 [°C]

・処理時間: 5 [min]

2) オゾンガスに窒素 ( $N_2$ ) を含ませない場合

・圧力: 980.7 [kPa]

・ウエハ温度: 80 [°C]

・水蒸気温度: 124 [°C]

・処理時間: 5 [min]

前記条件で実験を行ったところ、図9に示すような結果が得られた。

【0073】例えば、アルミニウム (Al) においては、オゾンガスに窒素 ( $N_2$ ) を含ませた場合のエッチングレートが 36.38 [ $\text{\AA}/\text{min}$ ] であったが、オゾンガスのみの場合は、殆どエッチングされず、-1.06 [ $\text{\AA}/\text{min}$ ] であった。また、銅 (Cu) においては、オゾンガスに窒素 ( $N_2$ ) を含ませた場合のエッチングレートは 100 [ $\text{\AA}/\text{min}$ ] 以上であったが、オゾンガスのみの場合は、22.28 [ $\text{\AA}/\text{min}$ ] で\*

\*あった。また、タングステン (W) の場合のエッチングレートは 45.82 [ $\text{\AA}/\text{min}$ ] であったが、オゾンガスのみの場合は、3.32 [ $\text{\AA}/\text{min}$ ] であった。

【0074】前記実験の結果、オゾンガスに窒素 ( $N_2$ ) を含ませた場合、アルミニウム (Al)、銅 (Cu) やタングステン (W) 等の金属が大幅にエッチングできることが判った。したがって、窒素 ( $N_2$ ) の含有量すなわち圧力、温度等の条件を適宜変える (制御) ことにより、前記金属のエッチング量を制御することができる。

【0075】◎実施例2

オゾンガス中の窒素 ( $N_2$ ) の添加量 (含有量) によるレジスト除去処理における処理前と処理後のケミカル酸化膜の成長量を調べるために、以下の条件で実験を行った。

【0076】実験条件

オゾンガス: 10リットル/分 ( $N_2$  添加10%、 $N_2$  無添加4%)

水蒸気: 120°C

ウエハ温度: 90°C

圧力: 0.05MPa (大気圧0.1MPaで零調整)

オゾンガス/水蒸気の供給時間: 5分

$N_2$ 供給量: 0.08リットル/分

前記条件で実験を行ったところ、表1に示すような結果が得られた。

【0077】

【表1】

	処理前の酸化膜の膜厚	処理後の酸化膜の膜厚	酸化膜の成長量
$N_2$ 添加入りオゾンガスで処理	3.35Å	16.90Å	13.55Å
$N_2$ 無添加オゾンガスで処理	3.70Å	11.23Å	7.54Å

【0078】前記実験の結果、 $N_2$ 添加入りオゾンガス ( $O_2$  濃度10%) でレジスト除去処理を行う場合は、処理前の酸化膜の膜厚が 3.35 Å であったが、処理後の酸化膜の膜厚は 16.90 Å であり、酸化膜の成長量が 13.55 Å であった。これに対し、 $N_2$  無添加のオゾンガス ( $O_2$  濃度4%) でレジスト除去処理を行う場合は、処理前の酸化膜の膜厚が 3.70 Å であり、処理後の酸化膜の膜厚は 11.23 Å であり、酸化膜の成長量が 7.54 Å であった。

【0079】したがって、 $N_2$  無添加のオゾンガスでレジスト除去処理を行うことにより、 $N_2$  添加入りオゾンガスでレジスト除去処理を行う場合に比べて、酸化膜の成長量を 13.55 - 7.54 = 6.01 (Å) 抑制できることが判った。

【0080】通常、例えば炉によって形成される図10(e)の薄い酸化膜OX2は、10Å~15Å程度が要求されるが、上述のように $N_2$  添加入りオゾンガスで処理を行うと、処理後の酸化膜厚が 16.90 Å となり、要求される膜厚の最大値 15 Å を超えてしまう。しかし、 $N_2$  無添加のオゾンガスで処理を行った場合、処理

後の酸化膜厚は、11.23 Å で要求膜厚の範囲内であることから、更に炉によって前記膜質が高く (密度が高く)、かつ膜厚の均一な薄い酸化膜を形成することができる。

【0081】前記実験では、 $N_2$  供給量が 0.08 リットル/分と 0 (零) との場合について説明したが、その他の $N_2$  供給量に基づくレジスト除去処理の前後の酸化膜の膜厚を実験により求め、また、その他の条件の実験データ等を求め、そのデータを予め制御手段であるCPU100に記憶しておけば、レジスト除去処理に当たって酸化膜の成長の抑制を任意に制御することができる。

【0082】

【発明の効果】以上に説明したように、この発明によれば、上記のように構成されているので、以下のような効果が得られる。

【0083】1) 請求項1記載の発明によれば、処理容器内に収容された被処理基板に処理ガスを供給して被処理基板を処理する前に、処理容器内に処理ガスを供給して被処理基板の周囲雰囲気を加圧することにより、処理容器内の雰囲気を処理ガス雰囲気に置換すると共に、処

理容器内を予備加圧することができる。したがって、被処理基板が処理ガス以外のガス等に接触する恐れがないので、金属汚染やパーティクルの発生を防止することができる。また、次に処理容器内に供給される溶媒の蒸気と処理ガスとの反応速度を高めて処理効率の向上を図ることができる。

【0084】2) 請求項2記載の発明によれば、処理容器内の雰囲気処理ガスを雰囲気中に置換すると共に、処理容器内を予備加圧した状態で、処理容器内に供給される溶媒の蒸気と処理ガスによって被処理基板を処理した後、溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの基ガスを処理容器内に供給することにより、処理容器内の急激な減圧を抑制して溶媒蒸気が結露するのを抑制することができる。したがって、前記1)に加えて更に被処理体に液滴が付着するのを防止することができる、歩留まりの向上を図ることができる。

【0085】3) 請求項3記載の発明によれば、処理容器内の雰囲気処理ガスを雰囲気中に置換すると共に、処理容器内を予備加圧した状態で、処理容器内に供給される溶媒の蒸気と処理ガスによって被処理基板を処理した後、溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの基ガスを処理容器内に供給することにより、処理容器内の急激な減圧を抑制して溶媒蒸気が結露するのを抑制し、その後、基ガスの供給を停止すると共に、処理容器内の雰囲気ガスを排気することができる。したがって、前記1)、2)に加えて更に被処理基板に金属汚染やパーティクルを発生させることなく、溶媒の蒸気と処理ガスによって被処理基板を連続的に処理することができ、処理効率の向上を図ることができる。

【0086】4) 請求項4、5記載の発明によれば、処理容器内に処理ガスを供給する前に、被処理基板を所定の温度に調整することにより、被処理基板を所定温度に温度調整した後、被処理基板に溶媒の蒸気を供給することができるので、前記1)～3)に加えて被処理基板の表面に確実に高密度の溶媒分子の層を形成することができ、反応物質を多量に発生させて処理効率の向上を図ることができる。

【0087】5) 請求項6、8、9記載の発明によれば、処理容器内に収容された被処理基板に溶媒蒸気とオゾンガスを供給して被処理基板を処理する前に、処理容器内にオゾンガスを供給して被処理基板の周囲雰囲気を加圧することにより、処理容器内の雰囲気をオゾンガス雰囲気に置換すると共に、処理容器内を予備加圧することができる。したがって、被処理基板がオゾンガス以外のガス等に接触する恐れがないので、金属汚染やパーティクルの発生を防止することができる。また、次に処理容器内に供給される溶媒の蒸気とオゾンガスとの反応速度を高めて処理効率の向上を図ることができる。更に

は、窒素ガスの供給量を制御することにより、金属のエッチング量を制御することができる。したがって、配線工程を有さない被処理基板の処理に好適である。更に、窒素ガスの供給量を抑制することにより、被処理基板の表面に形成される酸化膜の成長を抑制することができる。したがって、金属配線の有無にかかわらずパーティクルやコンタミネーションの発生を防止できると共に、薄い酸化膜を形成する場合の膜厚の均一化及び膜質の向上を図ることができる。

#### 10 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る基板処理装置の第一実施形態を示す概略断面図である。

【図2】第一実施形態の基板処理装置の要部を示すもので、処理容器内のウエハに水蒸気とオゾンガスを供給した状態を示す断面図である。

【図3】この発明におけるウエハガイドを示す斜視図である。

【図4】処理容器内のウエハにホットエアを供給した状態を示す概略断面図である。

20 【図5】処理容器内のウエハにオゾンガスを供給した予備加圧の状態を示す概略断面図である。

【図6】処理容器内のウエハに酸素ガスを供給した状態を示す概略断面図である。

【図7】処理容器内の雰囲気ガスを排気した状態を示す概略断面図である。

【図8】この発明に係る基板処理装置の第二実施形態の要部を示す断面図である。

30 【図9】オゾンガスに窒素(N<sub>2</sub>)を含む場合と含まない場合のアルミニウム(Al)、銅(Cu)、タングステン(W)のエッチングレートを示すグラフである。

【図10】ウエハの処理工程の一例を説明する概略断面図である。

【符号の説明】

W 半導体ウエハ(被処理基板)

10 処理容器

30 水蒸気供給手段

34 水蒸気供給管路

36 開閉弁

40、40A オゾンガス供給手段(処理ガス供給手段)

41 オゾンガス生成手段

48 スイッチ

49 開閉弁

50 内部排気手段

70 エア供給手段

72 ホットエアジェネレータ

73 ホットエア供給管路

76 開閉弁

90 排液手段

50 92 開閉弁

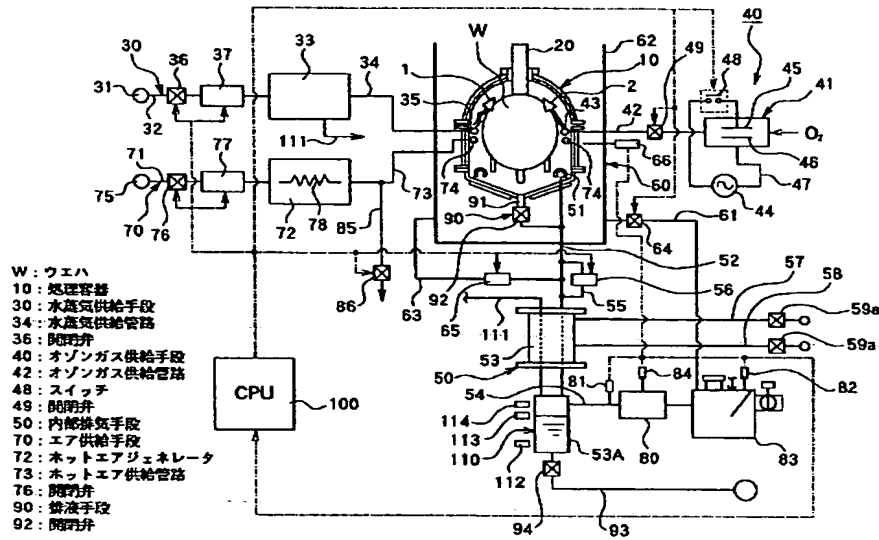
21

22

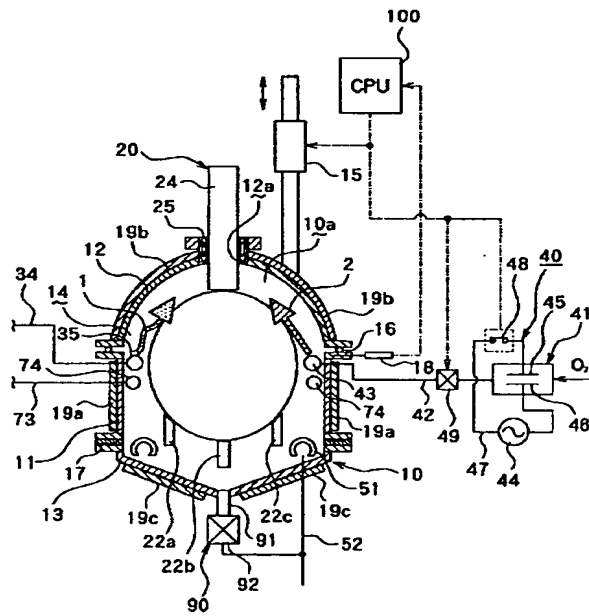
200 酸素供給管路  
201 窒素供給管路

\* 202, 202A 流量調整弁  
\* 203 窒素供給管路

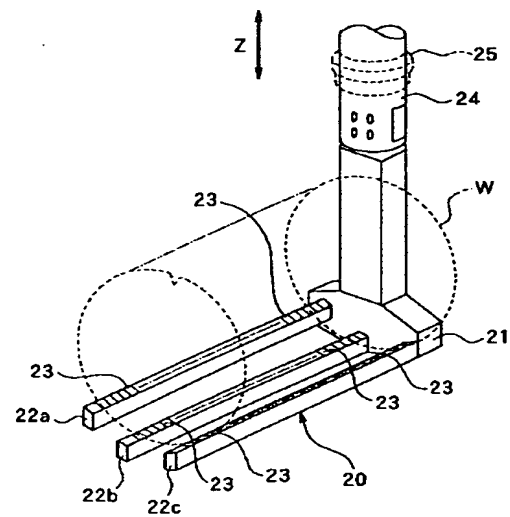
【図1】



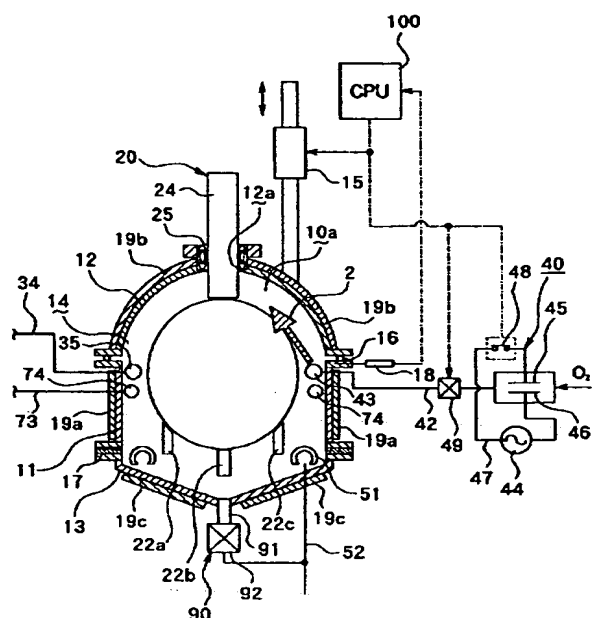
【図2】



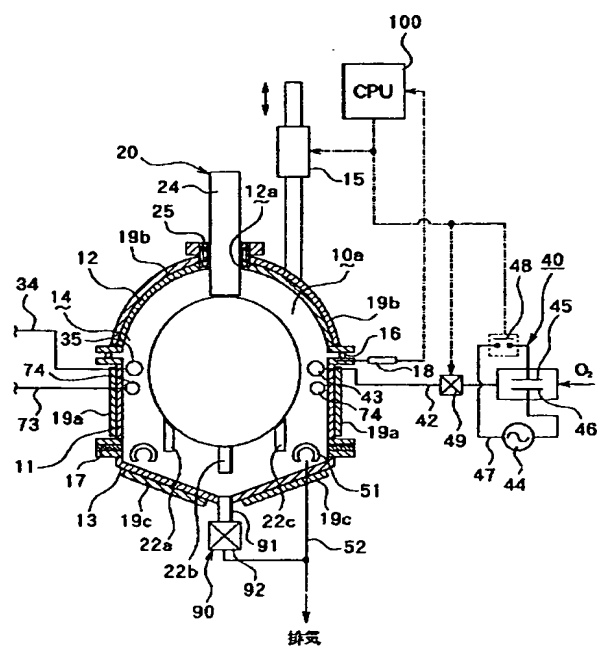
【図3】



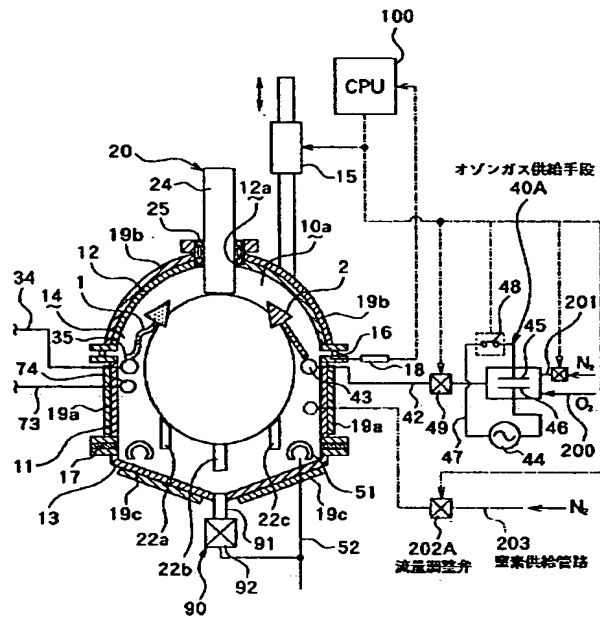
【図5】



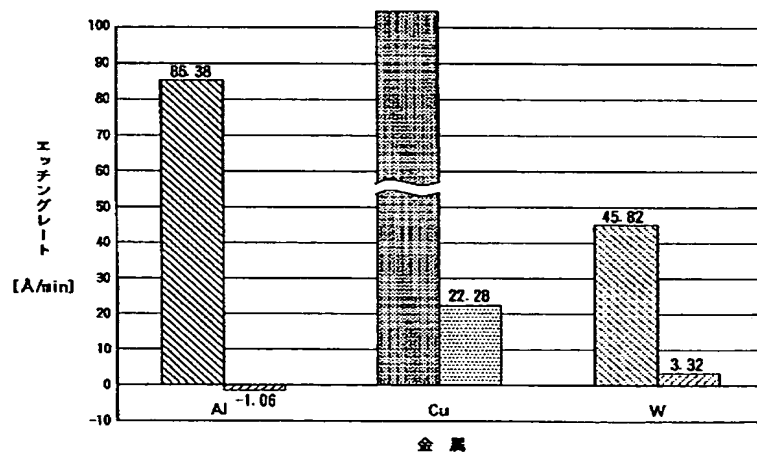
【圖 7】



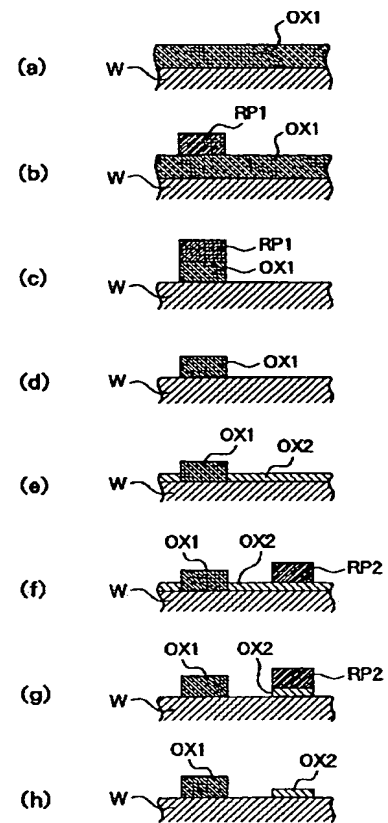
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H01L 21/027  
21/3065  
21/306

識別記号

FI

H01L 21/30  
21/302

ターマコード (参考)

572A  
H  
P

(15)

特開 2 0 0 2 - 1 8 4 7 4 1

(72)発明者 飯野 正  
東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送  
センター東京エレクトロン株式会社内

F ターム(参考) 2H096 AA25 AA27 LA01  
3B116 AA02 AA03 BB11 BB82 BB90  
CA00 CD11  
5F004 BA19 BB19 BC07 BD01 CA02  
DA26 DA27 DB26 DB27 EA34  
5F046 MA13

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成17年3月17日(2005.3.17)

【公開番号】特開2002-184741(P2002-184741A)

【公開日】平成14年6月28日(2002.6.28)

【出願番号】特願2001-41482(P2001-41482)

【国際特許分類第7版】

H 0 1 L 21/304

B 0 8 B 5/00

G 0 3 F 7/42

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/3065

H 0 1 L 21/306

【F I】

H 0 1 L 21/304 6 4 5 B

H 0 1 L 21/304 6 4 5 A

H 0 1 L 21/304 6 4 5 Z

B 0 8 B 5/00 Z

G 0 3 F 7/42

H 0 1 L 21/30 5 7 2 A

H 0 1 L 21/302 H

H 0 1 L 21/302 P

【手続補正書】

【提出日】平成16年4月22日(2004.4.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】基板処理方法及び基板処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】密閉された処理容器内に収容された被処理基板に処理ガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理方法であって、

前記処理容器内に前記処理ガスを供給して前記被処理基板の周囲雰囲気を加圧する工程と

、前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給すると共に、前記処理ガスを供給する工程と、

前記溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの基ガスを処理容器内に供給する工程と、

を有することを特徴とする基板処理方法。

【請求項2】密閉された処理容器内に収容された被処理基板に処理ガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理方法であって、

前記処理容器内に前記処理ガスを供給して前記被処理基板の周囲雰囲気を加圧する工程と

、前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給すると共に、前記処理ガスを供給する工程と、

前記溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの基ガスを処理容器内に供給する工程と、

前記基ガスの供給を停止すると共に、処理容器内の雰囲気ガスを排気する工程と、

を有することを特徴とする基板処理方法。



【請求項3】密閉された処理容器内に収容された被処理基板にオゾンガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理方法であって、  
前記処理容器内に前記オゾンガスを供給して前記被処理基板の周囲雰囲気を加圧する工程と、  
前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給すると共に、前記オゾンガスを供給する工程と、を有し、  
前記被処理基板を処理する工程の際に、前記処理容器内に窒素ガスを供給すると共に、該窒素ガスの供給量を制御することを特徴とする基板処理方法。

【請求項4】請求項1ないし3のいずれかに記載の基板処理方法において、  
上記被処理基板は、金属の配線がされている半導体基板であることを特徴とする基板処理方法。

【請求項5】密閉された処理容器内に収容された被処理基板にオゾンガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理装置であって、  
前記処理容器内にオゾンガスを供給するオゾンガス供給手段と、  
前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給する溶媒蒸気供給手段と、  
前記処理容器内に供給されるオゾンガス及び溶媒蒸気の供給を制御する供給制御手段と、  
前記処理容器内に窒素ガスを供給する窒素ガス供給手段と、  
前記窒素ガス供給手段の窒素ガス量を制御する窒素ガス制御手段と、  
を具備することを特徴とする基板処理装置。

【請求項6】密閉された処理容器内に収容された被処理基板にオゾンガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理装置であって、  
前記処理容器内にオゾンガスを供給するオゾンガス供給手段と、  
前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給する溶媒蒸気供給手段と、  
前記処理容器内に供給されるオゾンガス及び溶媒蒸気の供給を制御する供給制御手段と、  
前記処理容器内に窒素ガスを供給する窒素ガス供給手段と、  
前記窒素ガス供給手段の窒素ガス量を制御する窒素ガス制御手段と、  
前記処理容器内の雰囲気を排気する排気手段と、  
前記排気手段の排気量を調整する排気量調整手段と、  
を具備することを特徴とする基板処理装置。

【請求項7】請求項5又は6記載の基板処理装置において、  
前記オゾンガス供給手段を構成するオゾンガス生成手段の作動又は停止によりオゾンガス又はオゾンガスの基ガスを供給可能に形成してなることを特徴とする基板処理装置。

【請求項8】請求項5又は6記載の基板処理装置において、  
前記処理容器内に窒素ガスを供給する窒素ガス供給手段は、流量調整弁を介設する窒素供給管路を具備し、  
前記窒素ガス制御手段は、  
被処理基板上のレジストの除去及び金属のエッチングを必要とする場合は、オゾンガス及び溶媒蒸気と共に窒素ガスを供給し、  
被処理基板上のレジストの除去を必要とし、金属のエッチングを必要としない場合は、オゾンガスと溶媒蒸気のみを供給するように、  
前記流量調整弁を制御して前記窒素供給管路の窒素ガス量を制御することを特徴とする基板処理装置。

【請求項9】請求項5又は6記載の基板処理装置において、  
前記オゾンガス供給手段を構成するオゾンガス生成手段に、流量調整弁を介設する窒素供給管路と、酸素供給管路とを接続し、  
前記供給制御手段は、  
被処理基板上のレジストの除去及び金属のエッチングを必要とする場合は、酸素と窒素を前記オゾンガス生成手段に供給し、  
被処理基板上のレジストの除去を必要とし、金属のエッチングを必要としない場合は、酸素のみを前記オゾンガス生成手段に供給するように、

前記流量調整弁を制御して前記窒素供給管路の窒素ガス量を制御することを特徴とする基板処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、基板処理方法及び基板処理装置に関するもので、更に詳細には、例えば半導体ウエハやLCD用ガラス基板等の被処理基板を密封雰囲気の治療容器内に収容して処理ガス例えばオゾンガス等を供給して処理を施す基板処理方法及び基板処理装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、半導体デバイスの製造工程においては、被処理基板としての半導体ウエハやLCD基板等（以下にウエハ等という）にフォトレジストを塗布し、フォトリソグラフィ技術を用いて回路パターンを縮小してフォトレジストに転写し、これを現像処理し、その後、ウエハ等からフォトレジストを除去する一連の処理が施されている。

【0003】

上記処理の一例を被処理基板が例えばシリコンウエハの場合について、図10を参照として説明する。まず、シリコンウエハW（以下にウエハWという）の表面に厚い膜厚の酸化膜OX1を形成する（第1の酸化膜形成工程：図10（a）参照）。次に、酸化膜OX1の表面にレジストを塗布してレジストパターンRP1を形成する（第1のレジストパターン形成工程：図10（b）参照）。次に、DHF（HF/H<sub>2</sub>O）、BHFと称される薬液を用いて不要な酸化膜をエッチングする（第1のエッチング工程：図10（c）参照）。その後、SPM（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混合液）と称される薬液（硫酸過水）を用いて不要なレジストを剥離する（第1のレジスト除去工程：図10（d）参照）。次に、不要なレジストを剥離した状態のウエハWの表面に薄い膜厚の酸化膜OX2を形成する（第2の酸化膜形成工程：図10（e）参照）。次に、酸化膜OX2の表面に再びレジストを塗布してレジストパターンRP2を形成する（第2のレジストパターン形成工程：図10（f）参照）。次に、DHF（HF/H<sub>2</sub>O）、BHF等の薬液を用いて不要な酸化膜をエッチングする（第2のエッチング工程：図10（g）参照）。そして、最後に、不要なレジストを剥離する（第2のレジスト除去工程：図10（h）参照）。

【0004】

前記レジスト除去の手段として用いられている従来の洗浄装置では、一般に、前記SPM（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混合液）（硫酸過水）等の薬液が充填された洗浄槽内にウエハ等を浸漬させてレジストの剥離を行っている。

【0005】

しかし、前記処理の第1のレジスト除去工程（図10（d）参照）において、硫酸過水等の薬液を用いると、レジスト除去後にウエハWの表面に硫酸イオンが残留し、この残留した硫酸イオンがパーティクルの発生原因やコンタミネーションを招く恐れがある。更には、硫酸イオンが残留すると、次の第2の酸化膜形成工程（図10（e）参照）における薄い酸化膜の膜厚不均一や膜質が低下する原因にもなる。

【0006】

一方、近年では、環境保全の観点から廃液処理が容易なオゾン（O<sub>3</sub>）が溶解した溶液を用いてレジスト除去を行うことが要望されている。この場合、オゾンが溶解した溶液が充填された洗浄槽内にウエハ等を浸漬させる、いわゆるディップ方式の洗浄により、溶液中の酸素原子ラジカルによってレジストを酸化反応させて二酸化炭素や水等に分解する。

【0007】

ところで、一般に、高濃度のオゾンガスを純水にバブリングして溶解させることにより前記溶液を生成し、その後、この溶液を洗浄槽内に充填しているため、その間に溶液中のオゾンが消滅していきオゾン濃度が低下し、レジスト除去が十分に行えない場合があった。更に、ウエハ等を前記溶液に浸漬させた状態では、レジストと反応してオゾンが次々と消

減する一方で、レジスト表面へのオゾン供給量が不十分となり、高い反応速度を得ることができなかった。

【0008】

そこで、ウエハ等をオゾンが溶解された溶液に浸漬させるディップ方式の洗浄方法の代わりに、処理ガス例えばオゾンガスと溶媒の蒸気例えば水蒸気を用いて、ウエハ等からレジストを除去する洗浄方法が新規に提案されている。この洗浄方法は、密閉された処理容器内に収容されたウエハ等に、処理ガス例えばオゾンガスを供給して、ウエハ等のレジストを除去する方法である。このオゾンガスと水蒸気を用いてレジスト除去を行うことにより、硫酸イオンの残留の問題がなくなり、薄い酸化膜の膜厚の均一化、膜質の向上を図ることができる。この場合、オゾンガスは、原料となる基ガスである酸素 ( $O_2$ ) に窒素 ( $N_2$ ) を混合させると共に、放電させるオゾン生成手段によって生成される。ここで、基ガスの酸素に窒素を混合させる理由は、オゾンの発生効率を高めるためである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、オゾンガスには、上述したように窒素が含有されるため、オゾンガスの供給に伴って、処理容器内に窒素も流入しウエハ等に接触する。ウエハ等が窒素に接触すると、オゾンガスと反応して配線部のアルミニウム (Al) やタングステン (W) 等の金属がエッチングされて腐食すると共に、パーティクルが発生するという問題があった。また、配線工程を経ないウエハ等においても金属汚染やパーティクルが発生するという問題があった。

【0010】

また、窒素が含有されたオゾンガスによって処理を行うと、NOXやHNOX系の雰囲気 (薬品) によりウエハ等がより酸化されるため、ウエハ等の表面にケミカル酸化膜が成長し、このケミカル酸化膜が前記薄い酸化膜の膜厚不均一や膜質低下を招く恐れもあった。

【0011】

この発明は上記事情に鑑みなされたもので、ウエハ等の金属汚染やパーティクルの発生、並びに酸化膜の成長を抑制してレジスト除去を行えるようにした基板処理方法及び基板処理装置を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、密閉された処理容器内に収容された被処理基板に処理ガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理方法であって、前記処理容器内に前記処理ガスを供給して前記被処理基板の周囲雰囲気を加圧する工程と、前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給すると共に、前記処理ガスを供給する工程と、前記溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの基ガスを処理容器内に供給する工程と、を有することを特徴とする。この発明において、前記処理ガスとしては、例えばオゾンガス、塩素ガス、フッ素ガスや、予め各種反応種 (ラジカル) を有している塩素ガス、フッ素ガス、水素ガス等を用いることができる。

【0013】

請求項2記載の発明は、密閉された処理容器内に収容された被処理基板に処理ガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理方法であって、前記処理容器内に前記処理ガスを供給して前記被処理基板の周囲雰囲気を加圧する工程と、前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給すると共に、前記処理ガスを供給する工程と、前記溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの基ガスを処理容器内に供給する工程と、前記基ガスの供給を停止すると共に、処理容器内の雰囲気ガスを排気する工程と、を有することを特徴とする。

【0014】

請求項3記載の発明は、密閉された処理容器内に収容された被処理基板にオゾンガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理方法であって、前記処理容器内に前記オゾンガスを供給して前記被処理基板の周囲雰囲気を加圧する工程と、前記処理容器内に溶媒の

蒸気を供給すると共に、前記オゾンガスを供給する工程と、を有し、前記被処理基板を処理する工程の際に、前記処理容器内に窒素ガスを供給すると共に、該窒素ガスの供給量を制御することを特徴とする。

【0015】

この発明の基板処理方法において、上記被処理基板は、金属を含む基板であれば任意の基板であっても差し支えないが、好ましくは金属の配線がされている半導体基板である方がよい（請求項4）。

【0016】

請求項5記載の発明は、密閉された処理容器内に収容された被処理基板にオゾンガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理装置であって、前記処理容器内にオゾンガスを供給するオゾンガス供給手段と、前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給する溶媒蒸気供給手段と、前記処理容器内に供給されるオゾンガス及び溶媒蒸気の供給を制御する供給制御手段と、前記処理容器内に窒素ガスを供給する窒素ガス供給手段と、前記窒素ガス供給手段の窒素ガス量を制御する窒素ガス制御手段と、を具備することを特徴とする。

【0017】

請求項6記載の発明は、密閉された処理容器内に収容された被処理基板にオゾンガスを供給して、被処理基板を処理する基板処理装置であって、前記処理容器内にオゾンガスを供給するオゾンガス供給手段と、前記処理容器内に溶媒の蒸気を供給する溶媒蒸気供給手段と、前記処理容器内に供給されるオゾンガス及び溶媒蒸気の供給を制御する供給制御手段と、前記処理容器内に窒素ガスを供給する窒素ガス供給手段と、前記窒素ガス供給手段の窒素ガス量を制御する窒素ガス制御手段と、前記処理容器内の雰囲気気を排気する排気手段と、前記排気手段の排気量を調整する排気量調整手段と、を具備することを特徴とする。

【0018】

請求項5又は6記載の基板処理装置において、前記オゾンガス供給手段を構成するオゾンガス生成手段の作動又は停止によりオゾンガス又はオゾンガスの基ガスを供給可能に形成する方が好ましい（請求項7）。

【0019】

また、請求項5又は6記載の基板処理装置において、前記処理容器内に窒素ガスを供給する窒素ガス供給手段は、流量調整弁を介設する窒素供給管路を具備し、前記窒素ガス制御手段は、被処理基板上のレジストの除去及び金属のエッチングを必要とする場合は、オゾンガス及び溶媒蒸気と共に窒素ガスを供給し、被処理基板上のレジストの除去を必要とし、金属のエッチングを必要としない場合は、オゾンガスと溶媒蒸気のみを供給するように、前記流量調整弁を制御して前記窒素供給管路の窒素ガス量を制御する方が好ましい（請求項8）。

【0020】

また、請求項5又は6記載の基板処理装置において、前記オゾンガス供給手段を構成するオゾンガス生成手段に、流量調整弁を介設する窒素供給管路と、酸素供給管路とを接続し、前記供給制御手段は、被処理基板上のレジストの除去及び金属のエッチングを必要とする場合は、酸素と窒素を前記オゾンガス生成手段に供給し、被処理基板上のレジストの除去を必要とし、金属のエッチングを必要としない場合は、酸素のみを前記オゾンガス生成手段に供給するように、前記流量調整弁を制御して前記窒素供給管路の窒素ガス量を制御する方が好ましい（請求項9）。

【0021】

請求項1記載の発明によれば、処理容器内に収容された被処理基板に処理ガスを供給して被処理基板を処理する前に、処理容器内に処理ガスを供給して被処理基板の周囲雰囲気を加圧することにより、処理容器内の雰囲気気を処理ガス雰囲気に置換すると共に、処理容器内を予備加圧することができる。したがって、被処理基板が処理ガス以外のガス等に接触する恐れがないので、金属汚染やパーティクルの発生を防止することができる。また、次に処理容器内に供給される溶媒の蒸気と処理ガスとの反応速度を高めて処理効率の向上を

図ることができる。

【0022】

また、処理容器内の雰囲気処理ガス雰囲気に置換すると共に、処理容器内を予備加圧した状態で、処理容器内に供給される溶媒の蒸気と処理ガスによって被処理基板を処理した後、溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの原料ガスである基ガスを処理容器内に供給することにより、処理容器内の急激な減圧を抑制して溶媒蒸気が結露するのを抑制することができる。したがって、被処理体に液滴が付着するのを防止することができ、歩留まりの向上を図ることができる。

【0023】

請求項2記載の発明によれば、処理容器内の雰囲気処理ガス雰囲気に置換すると共に、処理容器内を予備加圧した状態で、処理容器内に供給される溶媒の蒸気と処理ガスによって被処理基板を処理した後、溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの基ガスを処理容器内に供給することにより、処理容器内の急激な減圧を抑制して溶媒蒸気が結露するのを抑制し、その後、基ガスの供給を停止すると共に、処理容器内の雰囲気ガスを排気することができる。したがって、被処理基板に金属汚染やパーティクルを発生させることなく、溶媒の蒸気と処理ガスによって被処理基板を連続的に処理することができ、処理効率の向上を図ることができる。

【0024】

請求項3、5、6記載の発明によれば、処理容器内に収容された被処理基板に溶媒蒸気とオゾンガスを供給して被処理基板を処理する前に、処理容器内にオゾンガスを供給して被処理基板の周囲雰囲気を加圧することにより、処理容器内の雰囲気をオゾンガス雰囲気に置換すると共に、処理容器内を予備加圧することができる。したがって、被処理基板がオゾンガス以外のガス等に接触する恐れがないので、金属汚染やパーティクルの発生を防止することができる。また、次に処理容器内に供給される溶媒の蒸気とオゾンガスとの反応速度を高めて処理効率の向上を図ることができる。更には、窒素ガスの供給量を制御することにより、金属のエッチング量を制御することができる。したがって、配線工程を有さない被処理基板の処理に好適である。更に、窒素ガスの供給量を抑制することにより、被処理基板の表面に形成される酸化膜の成長を抑制することができる。したがって、金属配線の有無にかかわらずパーティクルやコンタミネーションの発生を防止することができると共に、薄い酸化膜を形成する場合の膜厚の均一化及び膜質の向上を図ることができる。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下に、この発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。この実施形態ではオゾンガスを利用して半導体ウエハW（以下にウエハWという）からレジストを除去する場合について説明する。

【0026】

図1は、この発明に係る基板処理装置の一例を示す概略断面図、図2は、基板処理装置の要部を示す断面図である。

【0027】

前記基板処理装置は、ウエハWの処理が行われる処理容器10と、処理容器10内でウエハWを保持する保持手段としてのウエハガイド20と、処理容器10内に溶媒の蒸気である水蒸気1を供給する溶媒蒸気供給手段である水蒸気供給手段30と、処理容器10内に処理ガスとして例えばオゾン（ $O_3$ ）ガス2を供給する処理ガス供給手段であるオゾンガス供給手段40と、処理容器10の内部雰囲気を排気する内部排気手段50と、処理容器10の周囲雰囲気を排気する周囲排気手段60と、処理容器10内にホットエアを供給するエア供給手段70と、処理容器10内から排気された内部雰囲気中のオゾン除去する後処理機構としてのオゾンキラー80と、処理容器10内の雰囲気を排気する排気手段90とを具備している。

【0028】

処理容器10は、複数例えば50枚のウエハWを収容可能な大きさを有する容器本体11

と、この容器本体 11 の上端に形成された搬入・搬出口 14 を開放又は閉鎖する容器カバー 12 と、容器本体 11 の下端開口部を閉鎖する容器ボトム 13 とで主に構成されている。

#### 【0029】

容器カバー 12 は、例えば断面逆 U 字状に形成され、昇降機構 15 によって昇降可能に形成されている。昇降機構 15 は、制御手段例えば中央演算処理装置 100（以下に CPU 100 という）に接続されている。CPU 100 からの制御信号により、昇降機構 15 が作動して、容器カバー 12 が開放又は閉鎖されるように構成されている。そして、容器カバー 12 が上昇した際には、搬入・搬出口 14 は開放され、容器本体 11 に対してウエハ W を搬入できる状態となる。容器本体 11 にウエハ W を搬入して収容した後、容器カバー 12 が下降することで、搬入・搬出口 14 が塞がれる。この場合、容器本体 11 と容器カバー 12 の間の隙間は、エアの注入によって膨らむ伸縮式のシール部材 16 によって密封される。また、容器本体 11 と容器ボトム 13 の間の隙間は、ガスケット 17 によって密封されている。したがって、処理容器 10 内は密封雰囲気となり、外部に気体が漏れない状態となっている。

#### 【0030】

また、容器本体 11 の上端部には、容器カバー 12 の開閉を検出する開閉検出手段としての重量センサ 18 が配設されている。この重量センサ 18 は、容器カバー 12 が閉まって搬入・搬出口 14 を塞いだ際に、容器本体 11 の上端部にかかる荷重を検出するように構成されている。重量センサ 18 にて検出された検出信号は制御手段である CPU 100 に伝達され、CPU 100 にて容器カバー 12 の開閉が確認されるように構成されている。例えば、所定の荷重が重量センサ 18 により検出されると、容器カバー 12 が確実に閉塞された状態であると認識される。

#### 【0031】

また、容器本体 11 の外周面にはラバーヒータ 19a が取り付けられ、容器カバー 12 の外周面にはラバーヒータ 19b が取り付けられ、容器ボトム 13 の外周面にはラバーヒータ 19c が取り付けられている。これらラバーヒータ 19a、19b、19c は、図示しない電源に接続されて、電源からの給電によって発熱し、処理容器 10 の内部雰囲気を所定温度（例えば 80℃～120℃の範囲内）に加熱し得るように構成されている。これらラバーヒータ 19a、19b、19c によって容器本体 11 の結露防止が図られている。

#### 【0032】

前記ウエハガイド 20 は、図 3 に示すように、ガイド部 21 と、このガイド部 21 に水平状態に固着された互いに平行な 3 本の保持部材 22a、22b、22c とで主に構成されている。この場合、各保持部材 22a、22b、22c に、ウエハ W の周縁下部を保持する溝 23 が等間隔に 50 箇所形成されている。したがって、ウエハガイド 20 は、50 枚（ウエハキャリア 2 個分）のウエハ W を等間隔で配列させた状態で保持することができる。また、ウエハガイド 20 は、ガイド部 21 に連なるシャフト 24 が容器カバー 12 の頂部に設けられた透孔 12a 内に摺動可能に貫通されており、透孔 12a とシャフト 24 との間には、エアの注入により膨らむ伸縮式のシール部材 25 が介在されて、処理容器 10 内の気水密が維持できるように構成されている。

#### 【0033】

前記水蒸気供給手段 30 は、純水供給源 31 に接続する純水供給管路 32 と、純水供給管路 32 から供給された純水を気化して水蒸気 1 を発生させる水蒸気発生器 33 と、水蒸気発生器 33 内の水蒸気 1 を供給する水蒸気供給管路 34 と、水蒸気供給管路 34 から供給された水蒸気 1 を処理容器 10 内に吐出する水蒸気ノズル 35 とで主に構成されている。

#### 【0034】

この場合、純水供給管路 32 の一端は純水供給源 31 に接続されている。また、純水供給管路 32 には、純水供給源 31 側から順に開閉弁 36 と流量コントローラ 37 が介設されている。これら開閉弁 36 と流量コントローラ 37 は、制御手段である CPU 100 からの制御信号に基づいて制御されるようになっていく。すなわち、開閉弁 36 は、純水を流

すか否かの開閉制御され、また、流量コントローラ 37 は、純水の流量を調整すべく開度が制御されるようになっている。水蒸気発生器 33 の内部には、ヒータ（図示せず）が設けられており、水蒸気発生器 33 内に供給された純水が、ヒータの熱により気化されて水蒸気 1 が生成されるようになっている。なお、水蒸気発生器 33 には、後述するミストトラップ 110 に接続される排出管路 111 が接続されている。この排出管路 111 は、水蒸気発生器 33 内で気化されなかった純水をミストトラップ 110 に排液したり、水蒸気発生器 33 の温度と蒸気吐出が安定するまで水蒸気 1 をミストトラップ 110 に排気するように構成されている。

#### 【0035】

一方、オゾンガス供給手段 40 は、オゾンガス生成手段 41 と、オゾンガス生成手段 41 からのオゾンガス 2 を供給するオゾンガス供給管路 42 と、オゾンガス供給管路 42 からのオゾンガス 2 を処理容器 10 のオゾン処理室 10a 内に吐出するオゾンガスノズル 43 とで主に構成されている。

#### 【0036】

この場合、オゾンガス生成手段 41 は、原料となる基ガスとしての酸素 ( $O_2$ ) を、高周波電源 44 に接続されて高周波電圧が印加される放電電極 45、46 間を通過させることで、オゾン ( $O_3$ ) を生成している。これら高周波電源 44 と放電電極 45、46 とを接続する電気回路 47 には、スイッチ 48 が介設されている。スイッチ 48 は、制御手段である CPU 100 からの制御信号に基づいて制御されるようになっている。すなわち、スイッチ 48 は、オゾンを生成するか否か制御されるようになっている。また、オゾンガス供給管路 42 には、オゾンガス生成手段 41 側に開閉弁 49 が介設されている。この開閉弁 49 は、制御手段である CPU 100 からの制御信号に基づいて制御されるようになっている。すなわち、開閉弁 49 は、オゾンガスを流すか否かの開閉制御されるようになっている。

#### 【0037】

エア供給手段 70 は、エアを供給するエア供給管路 71 と、このエア供給管路 71 から供給されたエアを加熱してホットエア 3 を発生させるホットエアジェネレータ 72 と、ホットエアジェネレータ 72 内のホットエア 3 を供給するホットエア供給管路 73 と、ホットエア供給管路 73 から供給されたホットエア 3 を吐出する一対のエアノズル 74 とで主に構成されている。

#### 【0038】

この場合、エア供給管路 71 の一端には、エア供給源 75 が接続されている。また、エア供給管路 71 には、エア供給源 75 側から順に開閉弁 76 と流量コントローラ 77 が介設されている。これら開閉弁 76 と流量コントローラ 77 は、制御手段である CPU 100 に接続されて、CPU 100 からの制御信号に基づいてエアの供給の正否が制御されると共に、エアの供給量が制御されるようになっている。また、ホットエアジェネレータ 72 の内部には、エアを加熱するヒータ 78 が配設されている。また、ホットエア供給管路 73 には、エアを逃がして後述する排気マニホールド 83 に導入するエア導入管路 85 が接続されている。このエア導入管路 85 には、開閉弁 86 が介設されている。この開閉弁 86 は、制御手段である CPU 100 によって制御されるようになっている。

#### 【0039】

内部排気手段 50 は、処理容器 10 内に設けられた排気部 51 と、処理容器 10 の内部雰囲気気を排気する第 1 の内部排気管路 52 と、この第 1 の内部排気管路 52 に接続する冷却部 53 と、この冷却部 53 の下流側に接続する液溜部 53A とからなるミストトラップ 110 と、ミストトラップ 110 の上部に接続された第 2 の内部排気管路 54 とで主に構成されている。

#### 【0040】

この場合、排気部 51 は、処理容器 10 の内部雰囲気気を取り込むように構成されている。各排気部 51 には、前記第 1 の内部排気管路 52 が接続されている。また、第 1 の内部排気管路 52 には、バイパス管路 55 が分岐して接続されており、このバイパス管路 55 に

エジェクタ機構を具備する強制排気機構 5 6 が介設されている。この強制排気機構 5 6 は、制御手段である CPU 1 0 0 に接続されて、CPU 1 0 0 からの制御信号に基づいて作動制御されるように構成されている。

#### 【0041】

冷却部 5 3 は、前記水蒸気発生器 3 3 から排気された水蒸気 1 及び処理容器 1 0 内から排気された水蒸気 1 を冷却して凝縮するように構成されている。この場合、冷却部 5 3 内に、前記排出管路 1 1 1 と第 1 の内部排気管路 5 2 が貫通した状態に配管され、冷却部 5 3 に、冷却水を供給する冷却水供給管路 5 7 と、冷却水を排液する冷却水排液管路 5 8 とがそれぞれ接続されている。なお、冷却水供給管路 5 7 及び冷却水排液管路 5 8 には、それぞれ流量調整弁 5 9 a が介設されて、冷却水の供給量、排液量が調整されるように構成されている。

#### 【0042】

ミストトラップ 1 1 0 は、気体と液体とを分離して排出するように構成されている。すなわち、各排気部 5 1 は、処理容器 1 0 内の水蒸気 1 及びオゾンガス 2 を、第 1 の内部排気管路 5 2 を介してミストトラップ 1 1 0 に排気するようになっている。この場合、冷却部 5 3 には、冷却水供給管路 5 7 により冷却水が供給されているので、処理容器 1 0 内から排気された水蒸気 1 は、冷却部 5 3 内を通過する間に冷却されて凝縮される。水蒸気 1 が凝縮して液化した液滴は、ミストトラップ 1 1 0 の液溜部 5 3 A に滴下される。一方、オゾンガス 2 は、そのままミストトラップ 1 1 0 内に導入される。このようにして、処理容器 1 0 から排気された内部雰囲気、オゾンガス 2 と液滴に分離し、分離されたオゾンガス 2 は、前記第 2 の内部排気管路 5 4 に排気され、液滴は、後述する第 2 の排液管路 9 3 に排液されるようになっている。また、水蒸気発生器 3 3 から排出された水蒸気 1 及び純水は、排出管路 1 1 1 を介してミストトラップ 1 1 0 に導入される。純水は、そのまま排出管路 1 1 1 内を流れてミストトラップ 1 1 0 に滴下される。水蒸気 1 は、冷却部 5 3 内を通過する間に冷却されて凝縮され、液滴になってミストトラップ 1 1 0 に滴下される。

#### 【0043】

前記第 2 の内部排気管路 5 4 には、排気された内部雰囲気中のオゾン濃度を検出する濃度検出手段としての第 1 の濃度センサ 8 1 と、オゾンキラー 8 0 とが順次介設されており、第 2 の内部排気管路 5 4 の出口は、排気マニホールド 8 3 に接続されている。

#### 【0044】

第 2 の内部排気管路 5 4 に設けられた第 1 の濃度センサ 8 1 は、オゾンキラー 8 0 より上流側に設置されている。オゾンキラー 8 0 内に流入する前の排気された内部雰囲気中のオゾン濃度を検出することで、処理容器 1 0 内のオゾン濃度を検出するようになっている。第 1 の濃度センサ 8 1 は、制御手段である CPU 1 0 0 に接続されており、第 1 の濃度センサ 8 1 からの検出信号が CPU 1 0 0 に伝達され、CPU 1 0 0 は、第 1 の濃度センサ 8 1 により検出されたオゾン濃度に基づいて容器カバー 1 2 の開閉を制御するようになっている。容器カバー 1 2 の開閉制御は、例えば処理容器 1 0 内のオゾン濃度が所定の値（例えば、人体に悪影響を与えない 0.1 ppm）以下でなければ、容器カバー 1 2 を開けないように設定されて、安全面の配慮がなされている。

#### 【0045】

オゾンキラー 8 0 は、加熱によりオゾン酸素を熱分解するように構成されている。このオゾンキラー 8 0 の加熱温度は、例えば 400℃以上に設定されている。なお、オゾンキラー 8 0 は、工場内の無停電電源装置（図示せず）に接続され、停電時でも、無停電電源装置から安定的に電力供給が行われるように構成する方が好ましい。停電時でも、オゾンキラー 8 0 が作動し、オゾン除去して安全を図ることができるからである。

#### 【0046】

また、オゾンキラー 8 0 には、オゾンキラー 8 0 の作動状態を検出する作動検出手段としての温度センサ 8 4 が設けられている。この温度センサ 8 4 は、オゾンキラー 8 0 の加熱温度を検出するように構成されている。また、温度センサ 8 4 は、制御手段である CPU 1 0 0 に接続されており、温度センサ 8 4 からの検出信号が CPU 1 0 0 に伝達され、温



度センサ 8 4 からの検出信号に基づいて、オゾンを除去するのにオゾンキラー 8 0 に十分な準備が整っているか判断するようになっている。

【0047】

排気マニホールド 8 3 は、装置全体の排気を集合して行うように構成されている。すなわち、排気マニホールド 8 3 には、前記第 2 の内部排気管路 5 4 と、前記エア導入管路 8 5 と、後述する第 1 の周囲排気管路 6 1 とが接続されている。また、処理装置背面の雰囲気を取り込むための配管（図示せず）が複数設置され、処理装置からオゾンガス 2 が周囲に拡散するのを防止している。更に、排気マニホールド 8 3 は、工場内の酸専用の排気系（ACID EXHAUST）に接続されており、酸専用の排気系に流す前の各種排気の合流場所として機能するようになっている。

【0048】

また、排気マニホールド 8 3 には、オゾン濃度を検出する第 2 の濃度センサ 8 2 が設けられている。排気マニホールド 8 3 に設けられた第 2 の濃度センサ 8 2 は、制御手段である CPU 1 0 0 に接続されており、第 2 の濃度センサ 8 2 からの検出信号が CPU 1 0 0 に伝達され、CPU 1 0 0 にて、第 2 の濃度センサ 8 2 により検出されたオゾン濃度に基づいて、オゾンキラー 8 0 のオゾン除去能力を把握し、例えばオゾンキラー 8 0 の故障によるオゾンガス 2 の漏洩を監視するようになっている。

【0049】

周囲排気手段 6 0 は、処理容器 1 0 の周囲を包囲するケース 6 2 と、このケース 6 2 の下部に一端が接続され、他端が前記排気マニホールド 8 3 に接続された第 1 の周囲排気管路 6 1 と、ケース 6 2 の下部に一端が接続され、他端が前記第 1 の内部排気管路 5 2 に接続された第 2 の周囲排出管路 1 1 1 とで主に構成されている。

【0050】

ケース 6 2 では、上方から清浄なエアのダウフローが供給されており、このダウフローにより、ケース 6 2 の内部雰囲気、すなわち処理容器 1 0 の周囲雰囲気が外部に漏れるのを防止すると共に、下方に押し流されて第 1 の周囲排気管路 6 1、第 2 の周囲排気管路 6 3 に流入し易いようにしている。また、ケース 6 2 には、処理容器 1 0 の周囲雰囲気中のオゾン濃度を検出する周囲の濃度検出手段としての第 2 の濃度センサ 6 6 が設けられている。第 2 の濃度センサ 6 6 は、制御手段である CPU 1 0 0 に接続されており、第 2 の濃度センサ 6 6 からの検出信号が CPU 1 0 0 に伝達され、第 2 の濃度センサ 6 6 により検出されたオゾン濃度に基づいてオゾンガス 2 の漏れを感知するようになっている。

【0051】

また、第 1 の周囲排気管路 6 1 には、開閉弁 6 4 が設けられている。この開閉弁 6 4 は、制御手段である CPU 1 0 0 に接続されており、清浄に処理が進行している間、CPU 1 0 0 からの信号によって開閉弁 6 4 は開放されている。なお、この間、第 1 の周囲排気管路 6 1 は、処理容器 1 0 の周囲雰囲気を排気マニホールド 8 3 に排気するようになっている。

【0052】

また、第 2 の周囲排気管路 6 3 には、エジェクタ機構を具備した周囲強制排気機構 6 5 が設けられている。この周囲強制排気機構 6 5 は、処理容器 1 0 の周囲雰囲気を急激な吸い込みによってミストトラップ 1 1 0 側に圧送することで、強制排気を行うように構成されている。周囲強制排気機構 6 5 は制御手段である CPU 1 0 0 に接続されており、CPU 1 0 0 からの制御信号によって周囲強制排気機構 6 5 の作動が制御されるようになっている。なお、正常に処理が行われている間、周囲強制排気機構 6 5 に制御信号は出力されず、その作動は停止される。

【0053】

排気手段 9 0 は、処理容器 1 0 の底部と前記第 1 の内部排気管路 5 2 とに接続された第 1 の排液管路 9 1 と、ミストトラップ 1 1 0 の底部に接続された第 2 の排液管路 9 3 とを具備している。また、第 1 の排液管路 9 1 には、開閉弁 9 2 が介設されている。また、第 2 の排液管路 9 3 には、開閉弁 9 4 が介設されている。なお、液中にオゾンが残存する恐れ

があるので、第2の排液管路93は、工場内の酸専用の排液系（ACID DRAIN）に連通されている。

#### 【0054】

なお、ミストトラップ110には、下から順に、空防止センサ112、排液開始センサ113、液オーバーセンサ114が配置されている。この場合、図示しないが、前記開閉弁92、94及び各センサ112、113、114は、制御手段であるCPU100に接続されている。そして、センサ112、113、114からの検出信号に基づいて開閉弁92、94が開閉制御されるようになっている。すなわち、液滴がミストトラップ110内にある程度溜められ、液面が排液開始センサ113にて検出されると、排液開始センサ113からの検出信号がCPU100に伝達され、CPU100からの制御信号によって開閉弁94を開放して排液が開始される。また、液面の高さが液オーバーセンサ114まで達すると、液オーバーセンサ114からの警告信号がCPU100に入力される。一方、液面が空防止センサ112より下回っている場合には、空防止センサ112から禁止信号がCPU100に入力され、CPU100からの制御信号によって開閉弁94を閉じるように構成されている。この空防止センサ112によって液滴が全て流れてミストトラップ110内が空になり、オゾンガス2が工場内の酸専用の排液系に漏出する事態を防止することができる。

#### 【0055】

次に、この発明に係る基板処理装置の作動態様について、図2、図4ないし図7を参照して、説明する。まず、図示しないウエハ搬送手段によって搬送された複数例えば50枚のウエハWを、処理容器10の容器本体11の上方に上昇するウエハガイド20に受け渡し、次いで、ウエハガイド20が下降した後、容器カバー12が閉鎖してウエハWを処理容器10内に密封状態に収容する。

#### 【0056】

処理容器10内にウエハWを収容した状態において、最初に、図4に示すように、エア供給手段70の開閉弁76が開放されると共に、ホットエアジェネレータ72が作動して、処理容器10内に約280℃に加熱されたホットエア3が供給され、ウエハW及び処理容器10の雰囲気温度を常温（25℃）から所定の温度（例えば80℃～90℃）に升温する。

#### 【0057】

次に、図5に示すように、オゾンガス供給手段であるオゾンガス生成手段41が作動して供給される酸素（ $O_2$ ）に高周波電圧を印加してオゾン（ $O_3$ ）ガスを生成すると共に、開閉弁49が開放して、オゾンガス2を処理容器10内に供給することで、ウエハW及び処理容器10内の雰囲気を用意加圧する。このとき、オゾン濃度が約9%wt（体積百分率）のオゾンガス2を、約10リットル/分供給することで、処理容器10内の圧力を、零調整された大気圧（0.1MPa）より高い圧力0.01MPa～0.03MPaとすることができる。これにより、処理容器10内をオゾンガス2のみの雰囲気にするので、ウエハWの表面に安定した酸化膜が形成され、金属腐食を防止することができる。

#### 【0058】

処理容器10内の予備加圧を所定時間（例えば1～2分）行った後、オゾンガス供給手段すなわちオゾンガス生成手段41を作動した状態で、水蒸気供給手段30を作動させて、処理容器10内にオゾンガス2と共に水蒸気1を供給して、水蒸気1（溶媒の蒸気）とオゾンガス（処理ガス）との反応により生じた反応物質によってウエハWの処理すなわちレジストの除去のための処理を行う（図2参照）。この際、処理容器10内の圧力が零調整された大気圧（0.1MPa）より0.01MPa～0.03MPa高い圧力に予備加圧により維持されているので、水分子の層に対するオゾン分子の混合量を増加させて水酸基ラジカルが発生量を増やすことができる。したがって、オゾンガス供給手段40が酸素（ $O_2$ ）のみを放電によりオゾン化するオゾンガス生成手段41を用いる場合においても、十分にレジストの除去のための処理を行うことができる。更に、高い温度雰囲気の中でオ

ゾンを利用した処理を行うことができるので、処理能力の向上を図ることができる。

【0059】

処理を所定時間（例えば3～6分）、レジストの種類によっても異なるが、その際の処理容器10内の圧力を例えば零調整された大気圧（0.1MPa）より0.05MPa高い圧力として処理を行った後、水蒸気供給手段30からの水蒸気の供給を停止すると共に、オゾンガス生成手段41の作動を停止し、基ガスの酸素（ $O_2$ ）のみを処理容器10内に供給して、処理容器10内の急激な減圧及び湿度の低下を防止する（図6参照）。したがって、処理容器10内の水蒸気が結露して、その水滴がウエハWに付着するのを防止することができる。

【0060】

酸素の供給を所定時間（例えば1分）行った後、酸素の供給を停止し、次いで、強制排気機構56を作動させて、処理容器10内に残留する水蒸気及びオゾンガスを強制的に排気して、処理を終了する（図7参照）。このとき、開閉弁92を開放して、処理容器10の底部に溜まった液体を排液する。

【0061】

その後、昇降機構15を作動させて、容器カバー12を上昇して、容器本体11の搬入・搬出口14を開放した後、ウエハガイド20を上昇して、ウエハWを処理容器10の上方に搬出する。そして、図示しないウエハ搬送手段にウエハWを受け渡して、ウエハWを次の純水等の洗浄処理部に搬送して、洗浄処理部において、レジストを洗い流す。

【0062】

したがって、前記基板処理によれば、配線工程を有するウエハWのレジスト除去、金属腐食の防止及びパーティクルの防止は勿論、配線工程を有しないその他のウエハWのレジスト除去、金属腐食の防止及びパーティクルの防止にも適用できるものである。

【0063】

図8は、この発明に係る基板処理装置の第二実施形態を示す要部断面図である。前記実施形態では、ウエハWのレジスト除去、金属腐食の防止及びパーティクルの防止を行うために、処理ガス供給手段であるオゾンガス供給手段40が、酸素（ $O_2$ ）のみを放電によってオゾン化する場合について説明した。第二実施形態は、処理ガス供給手段であるオゾンガス供給手段40のオゾンガス生成手段41に、酸素（ $O_2$ ）を供給すると共に、窒素（ $N_2$ ）を供給して、オゾンガス化の効率を向上させると共に、窒素の供給量を制御してウエハWのレジスト除去と共に、金属エッチング量の制御を可能にした場合である。

【0064】

すなわち、第二実施形態は、処理ガス供給手段であるオゾンガス供給手段40Aのオゾンガス生成手段41Aに、酸素を供給する酸素供給管路200とは別に、窒素を供給する窒素供給管路201を接続し、この窒素供給管路201に介設される流量調整弁202を制御手段であるCPU100に接続して、CPU100からの制御信号に基づいて流量調整弁202を制御して、オゾンガス2中に含有される窒素の含有量を調整可能にした場合である。

【0065】

このようにオゾンガス生成手段41Aに酸素と共に窒素を供給することにより、オゾンガス生成手段41Aの放電電極45、46に付着した酸素分子を窒素分子で分解してオゾンガスの生成効率を高めることができる。また、オゾンガス2中に含有された窒素がウエハWの金属例えばアルミニウム（Al）やタングステン（W）等に接触することでこれら金属をエッチングすることができる。また、窒素の供給量を制御することで、金属のエッチング量を制御することができる。したがって、配線工程を有さないウエハWのレジスト除去及び金属エッチング処理に好適である。

【0066】

なお、上記説明では、オゾンガス生成手段41Aに窒素（ $N_2$ ）を供給して、オゾンガス中の窒素（ $N_2$ ）量を制御しているが、図8に二点鎖線で示すように、処理容器10に窒素供給管路203を接続すると共に、窒素供給管路に介設された流量調整202Aを制御

手段であるCPU100によって制御して、直接処理容器10の処理室10a内に窒素( $N_2$ )を供給するようにしてもよい。

【0067】

なお、第二実施形態において、その他の部分は、前記第一実施形態と同じであるので、同一部分には同一符号を付して、説明は省略する。

【0068】

なお、前記第二実施形態では、窒素の供給量を制御してウエハWのレジスト除去と共に、金属エッチング量の制御を行う場合について説明したが、窒素の供給量を制御して酸化膜の成長を抑制することもできる。すなわち、図10に示した処理工程における第1のレジスト除去工程(図10(d)参照)にこの発明の処理方法を適用することにより、ウエハWの表面にケミカル酸化膜が成長するのを抑制することができ、薄い酸化膜の膜厚の均一化及び膜質の向上を図れるようにすることができる。

【0069】

なお、前記実施形態では、被処理基板がウエハWである場合について説明したが、被処理基板は必ずしもウエハWである必要はなく、例えばレジスト塗布されるものや金属被膜を有するものであれば、例えばLCD用基板やCD等の基板であってもよい。

【0070】

【実施例】

#### ◎実施例1

オゾンガスに窒素( $N_2$ )を含ませた場合と、オゾンガスに窒素( $N_2$ )を含ませない場合の金属のエッチングレートを調べるために、以下の条件で実験を行った。

【0071】

実験条件

A) 試料金属：アルミニウム(Al)、銅(Cu)、タングステン(W)

B) 処理条件

1) オゾンガスに窒素( $N_2$ )を含ませた場合

・圧力：14.7[kPa]

・ウエハ温度：80[℃]

・水蒸気温度：100[℃]

・処理時間：5[min]

2) オゾンガスに窒素( $N_2$ )を含ませない場合

・圧力：980.7[kPa]

・ウエハ温度：80[℃]

・水蒸気温度：124[℃]

・処理時間：5[min]

前記条件で実験を行ったところ、図9に示すような結果が得られた。

【0072】

例えば、アルミニウム(Al)においては、オゾンガスに窒素( $N_2$ )を含ませた場合のエッチングレートが86.38[Å/min]であったが、オゾンガスのみの場合は、殆どエッチングされず、-1.06[Å/min]であった。また、銅(Cu)においては、オゾンガスに窒素( $N_2$ )を含ませた場合のエッチングレートは100[Å/min]以上であったが、オゾンガスのみの場合は、22.28[Å/min]であった。また、タングステン(W)の場合のエッチングレートは45.82[Å/min]であったが、オゾンガスのみの場合は、3.32[Å/min]であった。

【0073】

前記実験の結果、オゾンガスに窒素( $N_2$ )を含ませた場合、アルミニウム(Al)、銅(Cu)やタングステン(W)等の金属が大幅にエッチングできることが判った。したがって、窒素( $N_2$ )の含有量すなわち圧力、温度等の条件を適宜変える(制御)ことにより、前記金属のエッチング量を制御することができる。

【0074】

## ◎実施例 2

オゾンガス中の窒素 ( $N_2$ ) の添加量 (含有量) によるレジスト除去処理における処理前と処理後のケミカル酸化膜の成長量を調べるために、以下の条件で実験を行った。

【0075】

実験条件

オゾンガス：10リットル／分 ( $N_2$  添加10%、 $N_2$  無添加4%)

水蒸気：120℃

ウェハ温度：90℃

圧力：0.05MPa (大気圧0.1MPaで零調整)

オゾンガス／水蒸気の供給時間：5分

$N_2$ 供給量：0.08リットル／分

前記条件で実験を行ったところ、表1に示すような結果が得られた。

【0076】

【表1】

	処理前の酸化膜の膜厚	処理後の酸化膜の膜厚	酸化膜の成長量
$N_2$ 添加入りオゾンガスで処理	3.35 Å	16.90 Å	13.55 Å
$N_2$ 無添加オゾンガスで処理	3.70 Å	11.23 Å	7.54 Å

【0077】

前記実験の結果、 $N_2$ 添加入りオゾンガス ( $O_3$  濃度10%) でレジスト除去処理を行う場合では、処理前の酸化膜の膜厚が3.35 Åであったが、処理後の酸化膜の膜厚は16.90 Åであり、酸化膜の成長量が13.55 Åであった。これに対し、 $N_2$  無添加のオゾンガス ( $O_3$  濃度4%) でレジスト除去処理を行う場合では、処理前の酸化膜の膜厚が3.70 Åであり、処理後の酸化膜の膜厚は11.23 Åであり、酸化膜の成長量が7.54 Åであった。

【0078】

したがって、 $N_2$  無添加のオゾンガスでレジスト除去処理を行うことにより、 $N_2$  添加入りオゾンガスでレジスト除去処理を行う場合に比べて、酸化膜の成長量を13.55 - 7.54 = 6.01 (Å) 抑制できることが判った。

【0079】

通常、例えば炉によって形成される図10 (e) の薄い酸化膜OX2は、10 Å ~ 15 Å程度が要求されるが、上述のように $N_2$  添加入りオゾンガスで処理を行うと、処理後の酸化膜厚が16.90 Åとなり、要求される膜厚の最大値15 Åを超えてしまう。しかし、 $N_2$  無添加のオゾンガスで処理を行った場合、処理後の酸化膜厚は、11.23 Åで要求膜厚の範囲内であることから、更に炉によって前記膜質が高く (密度が高く)、かつ膜厚の均一な薄い酸化膜を形成することができる。

【0080】

前記実験では、 $N_2$  供給量が0.08リットル／分と0 (零) との場合について説明したが、その他の $N_2$  供給量に基づくレジスト除去処理の前後の酸化膜の膜厚を実験により求め、また、その他の条件の実験データ等を求め、そのデータを予め制御手段であるCPU 100に記憶しておけば、レジスト除去処理に当たって酸化膜の成長の抑制を任意に制御することができる。

【0081】

【発明の効果】

以上に説明したように、この発明によれば、上記のように構成されているので、以下のような効果が得られる。

【0082】

1) 請求項1記載の発明によれば、処理容器内に収容された被処理基板に処理ガスを供給

して被処理基板を処理する前に、処理容器内に処理ガスを供給して被処理基板の周囲雰囲気を加圧することにより、処理容器内の雰囲気処理ガス雰囲気に置換すると共に、処理容器内を予備加圧することができる。したがって、被処理基板が処理ガス以外のガス等に接触する恐れがないので、金属汚染やパーティクルの発生を防止することができる。また、次に処理容器内に供給される溶媒の蒸気と処理ガスとの反応速度を高めて処理効率の向上を図ることができる。

【0083】

2) また、処理容器内の雰囲気処理ガス雰囲気に置換すると共に、処理容器内を予備加圧した状態で、処理容器内に供給される溶媒の蒸気と処理ガスによって被処理基板を処理した後、溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの基ガスを処理容器内に供給することにより、処理容器内の急激な減圧を抑制して溶媒蒸気が結露するのを抑制することができる。したがって、前記1)に加えて更に被処理体に液滴が付着するのを防止することができ、歩留まりの向上を図ることができる。

【0084】

3) 請求項2記載の発明によれば、処理容器内の雰囲気処理ガス雰囲気に置換すると共に、処理容器内を予備加圧した状態で、処理容器内に供給される溶媒の蒸気と処理ガスによって被処理基板を処理した後、溶媒の蒸気の供給を停止すると共に、処理ガスの生成を停止し、処理ガスの基ガスを処理容器内に供給することにより、処理容器内の急激な減圧を抑制して溶媒蒸気が結露するのを抑制し、その後、基ガスの供給を停止すると共に、処理容器内の雰囲気ガスを排気することができる。したがって、前記1)、2)に加えて更に被処理基板に金属汚染やパーティクルを発生させることなく、溶媒の蒸気と処理ガスによって被処理基板を連続的に処理することができ、処理効率の向上を図ることができる。

【0085】

4) 請求項3、5、6記載の発明によれば、処理容器内に収容された被処理基板に溶媒蒸気とオゾンガスを供給して被処理基板を処理する前に、処理容器内にオゾンガスを供給して被処理基板の周囲雰囲気を加圧することにより、処理容器内の雰囲気処理ガス雰囲気に置換すると共に、処理容器内を予備加圧することができる。したがって、被処理基板がオゾンガス以外のガス等に接触する恐れがないので、金属汚染やパーティクルの発生を防止することができる。また、次に処理容器内に供給される溶媒の蒸気とオゾンガスとの反応速度を高めて処理効率の向上を図ることができる。更には、窒素ガスの供給量を制御することにより、金属のエッチング量を制御することができる。したがって、配線工程を有さない被処理基板の処理に好適である。更に、窒素ガスの供給量を抑制することにより、被処理基板の表面に形成される酸化膜の成長を抑制することができる。したがって、金属配線の有無にかかわらずパーティクルやコンタミネーションの発生を防止することができると共に、薄い酸化膜を形成する場合の膜厚の均一化及び膜質の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明に係る基板処理装置の第一実施形態を示す概略断面図である。

【図2】 第一実施形態の基板処理装置の要部を示すもので、処理容器内のウエハに水蒸気とオゾンガスを供給した状態を示す断面図である。

【図3】 この発明におけるウエハガイドを示す斜視図である。

【図4】 処理容器内のウエハにホットエアを供給した状態を示す概略断面図である。

【図5】 処理容器内のウエハにオゾンガスを供給した予備加圧の状態を示す概略断面図である。

【図6】 処理容器内のウエハに酸素ガスを供給した状態を示す概略断面図である。

【図7】 処理容器内の雰囲気ガスを排気した状態を示す概略断面図である。

【図8】 この発明に係る基板処理装置の第二実施形態の要部を示す断面図である。

【図9】 オゾンガスに窒素 ( $N_2$ ) を含む場合と含まない場合のアルミニウム (Al)、銅 (Cu)、タングステン (W) のエッチングレートを示すグラフである。

【図10】 ウエハの処理工程の一例を説明する概略断面図である。

## 【符号の説明】

W 半導体ウェハ（被処理基板）

10 処理容器

30 水蒸気供給手段

34 水蒸気供給管路

36 開閉弁

40, 40A オゾンガス供給手段（処理ガス供給手段）

41, 41A オゾンガス生成手段

48 スイッチ

49 開閉弁

50 内部排気手段

70 エア供給手段

72 ホットエアジェネレータ

73 ホットエア供給管路

76 開閉弁

90 排液手段

92 開閉弁

200 酸素供給管路

201 窒素供給管路

202, 202A 流量調整弁

203 窒素供給管路

## 【手続補正2】

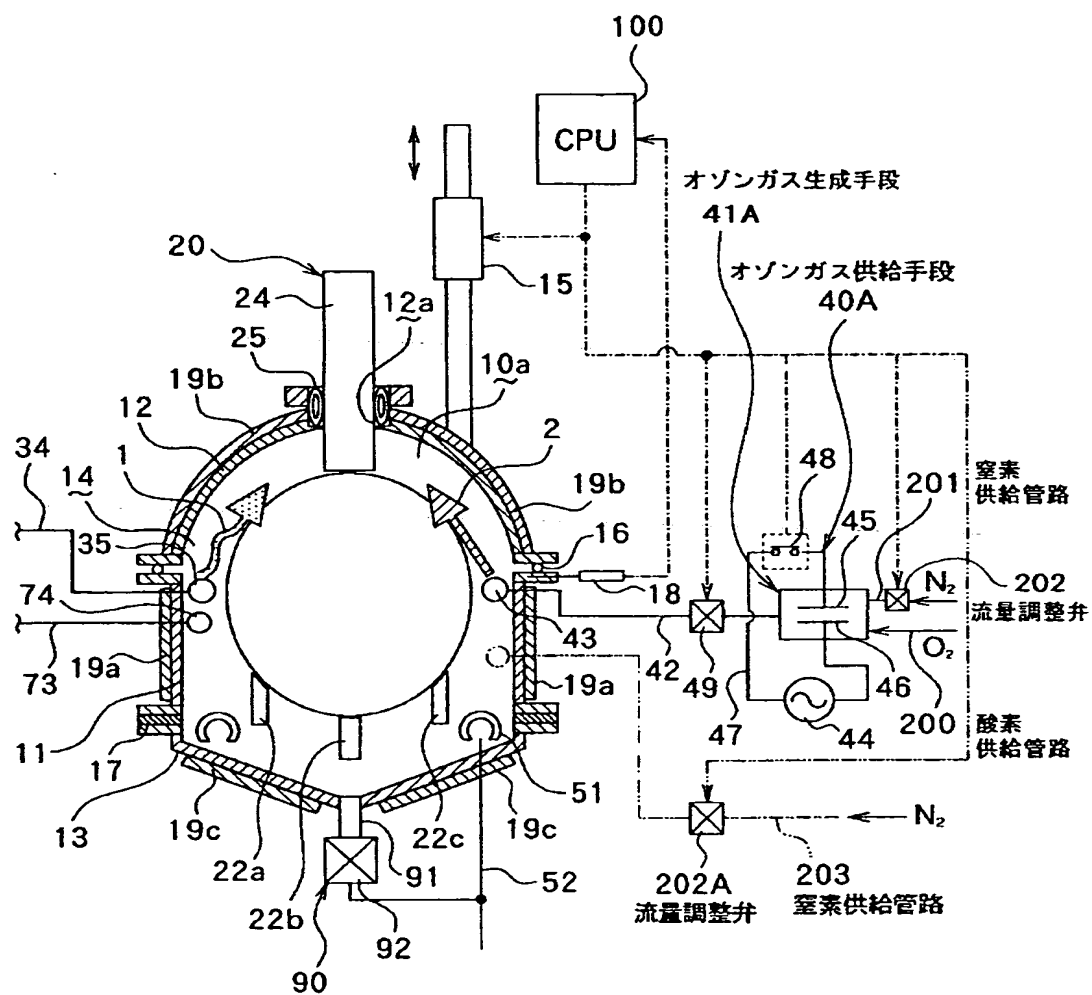
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 8】





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**